



# Etude femtoseconde de la relaxation des électrons dans les semiconducteurs en régime non-markovien

François-Xavier Camescasse

## ► To cite this version:

François-Xavier Camescasse. Etude femtoseconde de la relaxation des électrons dans les semiconducteurs en régime non-markovien. Physique [physics]. Ecole Polytechnique X, 1998. Français. NNT : . pastel-00005946

**HAL Id: pastel-00005946**

**<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00005946>**

Submitted on 13 Apr 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE de DOCTORAT  
de l'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

spécialité :  
Physique Quantique

présentée par  
François-Xavier CAMESCASSE

pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

sujet :  
Étude femtoseconde de la relaxation des électrons  
dans les semiconducteurs en régime non-markovien

soutenue le 17 juin 1998 devant le jury composé de :

Mme A. ALEXANDROU  
M. L. BÁNYAI  
M. J.-Y. BIGOT                      Président, rapporteur  
M. B. DEVEAUD-PLEDRAN Rapporteur  
Mme D. HULIN  
M. F. VALLÉE



# Remerciements

*Le travail présenté ici a été effectué au Laboratoire d'Optique Appliquée que dirige André Antonetti, et plus précisément dans le groupe de physique des solides de Danièle Hulin. Antigoni Alexandrou a dirigé mon travail en montrant une disponibilité permanente. Je leur suis très reconnaissant de m'avoir fait confiance dès mon arrivée en me donnant un sujet fécond et en me confiant l'utilisation de sources lasers complexes et coûteuses, mais dont les performances ont été l'une des principales clés de mes résultats. Je leur suis aussi très reconnaissant de m'avoir laissé le temps pour cette étude et une certaine liberté d'organisation, et aussi de m'avoir aidé lorsque j'en avais besoin tant pour mes démarches administratives que sur le plan de la physique. J'ai en particulier beaucoup apprécié d'être encadré par Antigoni Alexandrou dont la bonne humeur permanente et l'optimisme inébranlable ont accompagné les conseils et les discussions.*

*L'essentiel de la partie théorique de ce travail est le fruit des recherches de Laci Bányai et Hartmut Haug et de leur équipe. Je les remercie très vivement pour leur collaboration.*

*Je tiens aussi à remercier chaleureusement Benoît Deveaud-Pledran et Jean-Yves Bigot pour leur long et minutieux travail de rapporteur, ainsi que Fabrice Vallée et Laci Bányai pour leur participation au jury. J'exprime en outre ma gratitude à Jean-Yves Bigot pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*J'ai eu aussi plaisir à travailler avec Jean-François Lampin qui a poursuivi les expériences et à qui les derniers résultats concernant les structures à puits quantiques doivent beaucoup. Je remercie également Jean-Pierre Likforman pour son aide, en particulier pour la mise en place de la chaîne laser, et Manuel Joffre, notamment pour les programmes d'acquisition.*

*Enfin, il m'eût manqué d'omettre dans ces remerciements toutes les autres personnes qui m'ont aidé, souvent ou occasionnellement, ou avec qui j'ai eu tout simplement plaisir à discuter. Je pense entre autres à Marie-Jo Lécuyer, Dolorès Bourgeault, Fadila Debbou et Monique Ro-*

driguez au secrétariat, à Jean-Lou Charles et Daniel Milly de l'atelier, à Alain Paris, Astrid Auzou-Connes, Mauricette Duc, Juliette Bottu et Didier Riedinger pour l'informatique, mais aussi Gilles Rey, Armindo Dos Santos, Guy Hamoniaux, Gilles Roquain, Pierre Zap' et les ingénieurs de la société Coherent pour les lasers et l'assistance technique en général, ainsi que les autres thésards, stagiaires ou scientifiques du contingent, Laurent Lepetit, Brett Kraabel, Emmanuel Péronne, Adeline Bonvalet, Olivier Albert, Abdallah Bouhal, Rüdiger Lange, Charles-Antoine Gautier, Benoît Goubin, Caroline Quoir, Christophe Dorrer, Vincent Bagnoud, Sandrine Rebibo etc... Ainsi que Monique Combescot dont j'ai pu suivre les leçons de Physique du Solide. André Mysyrowicz, Francis Muguet, Geneviève Mullot, Régine Muller, Noëlle Yamada, Jean-Christophe Lambry, Mathieu Mérian, Jo Etchepare, Jean-Claude Louergue, François Salin, Jean-Claude Pourny et les chercheurs de l'INSERM qui m'ont autorisé à utiliser leur hotte pour la préparation de mes échantillons, et beaucoup d'autres dont les noms continuent de me venir à l'esprit, mais qu'il serait trop long de citer.

Richard Planel et Véronique Thierry-Mieg du Laboratoire de Microstructures et Micro-électronique m'ont épitaxié les échantillons que j'ai utilisés presque quotidiennement. Je les remercie de leur générosité, mais surtout pour la qualité de leur travail et leur rapidité.

# Table des matières

Introduction	1
<b>1 L'absorption de lumière dans l'arséniure de gallium</b>	<b>5</b>
1.1 Rappel sur les propriétés de l'arséniure de gallium . . . . .	5
1.1.1 Propriétés cristallographiques . . . . .	5
1.1.2 Propriétés électroniques . . . . .	6
1.1.3 La méthode $\vec{k} \cdot \vec{p}$ et le modèle de Kane . . . . .	9
1.1.4 Résumé de la structure de bandes de l'arséniure de gallium . . . . .	12
1.2 L'absorption traitée avec un modèle simple . . . . .	13
1.2.1 Définition du coefficient d'absorption interbande . . . . .	13
1.2.2 Les éléments de matrice . . . . .	15
1.2.3 Le renforcement excitonique . . . . .	18
1.3 L'absorption calculée avec un modèle cohérent . . . . .	20
1.3.1 Nouvelle expression du coefficient d'absorption . . . . .	20
1.3.2 Les équations de Bloch pour les semiconducteurs . . . . .	21
1.3.3 Remarque: lien avec le facteur de Sommerfeld . . . . .	25
1.4 Conclusion . . . . .	27
<b>2 La mesure expérimentale de la relaxation des électrons</b>	<b>29</b>
2.1 Les méthodes employées pour suivre la relaxation . . . . .	29
2.1.1 La méthode pompe-sonde dégénérée . . . . .	30
2.1.2 La luminescence résolue en temps . . . . .	31
2.1.3 La luminescence résolue en temps sur sites accepteurs . . . . .	32
2.1.4 Quelques remarques . . . . .	33
2.2 Notre méthode pompe-sonde non dégénérée . . . . .	34

2.3	Le montage expérimental . . . . .	35
2.3.1	La source laser . . . . .	35
2.3.2	La mise en forme des impulsions . . . . .	38
2.3.3	Les échantillons . . . . .	45
2.3.4	La détection . . . . .	47
2.4	L'acquisition des spectres expérimentaux . . . . .	48
2.4.1	Optimiser le rapport Signal/Bruit . . . . .	48
2.4.2	Quelques résultats . . . . .	49
2.5	Conclusion . . . . .	53
<b>3</b>	<b>La modélisation de la relaxation et la comparaison avec l'expérience</b>	<b>55</b>
3.1	Modéliser la relaxation . . . . .	55
3.1.1	Qu'est-ce que la relaxation? . . . . .	55
3.1.2	Les collisions, cause première de la relaxation . . . . .	58
3.1.3	L'interaction électron-phonon LO . . . . .	63
3.1.4	La recombinaison électron-trou . . . . .	68
3.1.5	Les transitions entre bandes de trous . . . . .	69
3.2	La relaxation traitée par l'équation de Boltzmann . . . . .	70
3.2.1	Etablissement de l'équation de Boltzmann . . . . .	70
3.2.2	Le terme de relaxation . . . . .	71
3.2.3	Le terme d'injection . . . . .	74
3.2.4	Résultat : évolution de la fonction de distribution . . . . .	74
3.2.5	Critique de l'équation de Boltzmann . . . . .	75
3.3	La relaxation traitée par les équations de Bloch pour semiconducteurs . . . . .	78
3.3.1	Dérivation du terme de relaxation . . . . .	79
3.3.2	Astuces pour la résolution numérique des équations de Bloch . . . . .	83
3.3.3	Résultat : évolution de la fonction de distribution . . . . .	86
3.3.4	Calcul de l'absorption différentielle . . . . .	88
3.3.5	Comparaison de la théorie avec l'expérience . . . . .	89
3.4	Conclusion . . . . .	91
<b>4</b>	<b>L'influence de divers paramètres sur la relaxation</b>	<b>95</b>
4.1	Influence de la densité de porteurs injectés . . . . .	95

---

4.2	Influence de l'excès d'énergie des porteurs . . . . .	97
4.3	Influence de la présence de porteurs froids . . . . .	99
4.4	Influence de la dimensionalité . . . . .	104
4.5	Conclusion . . . . .	111
<b>Conclusion</b>		<b>113</b>
<b>Annexes</b>		<b>115</b>
<b>A Rappels sur la seconde quantification</b>		<b>115</b>
A.1	Les opérateurs création et annihilation . . . . .	115
A.2	Les opérateurs champs de particules . . . . .	117
A.3	L'opérateur densité en seconde quantification . . . . .	118
<b>B Remarques sur la distribution de Fermi-Dirac</b>		<b>121</b>
B.1	Entropie statistique d'un mélange électrons-trous . . . . .	121
B.2	Relation entre l'énergie, la densité, la température et le potentiel chimique . .	122
B.3	Limite classique de Maxwell-Boltzmann . . . . .	123
B.4	Ordres de grandeur dans nos expériences . . . . .	124
<b>Table des figures</b>		<b>125</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>131</b>
<b>Index</b>		<b>141</b>





# Introduction

L'étude de la relaxation des électrons dans les semiconducteurs nous renseigne sur les processus fondamentaux qui permettent aux électrons d'échanger leur énergie. Ceci est important tant du point de vue de la physique fondamentale que pour les applications puisque ce sont ces processus de relaxation qui déterminent le fonctionnement et les performances des dispositifs électroniques et optoélectroniques. La notion de temps de relaxation des électrons remonte au début du siècle, lorsque Drude tenta d'expliquer la conductivité électrique des métaux par les collisions des électrons libres sur les atomes du cristal. Les progrès de la physique dans des domaines variés (cristallographie, mécanique quantique,...) ont permis de préciser la véritable nature de ces mécanismes. Ceux qui dominent sont les collisions entre les électrons et l'interaction électron-phonon polaire qui fut décrite par Fröhlich en 1937. Les temps caractéristiques de la redistribution des énergies sont extrêmement rapides, de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) et le grand progrès dans le domaine expérimental fut à la fin des années 70 l'apparition des lasers à impulsions subpicosecondes qui permirent de créer quasi instantanément des distributions de porteurs hors d'équilibre dans des semiconducteurs avec une énergie bien définie, et d'en suivre la relaxation.

Aujourd'hui, les impulsions sont si brèves qu'elles permettent d'atteindre des régimes où les processus élémentaires ne peuvent plus être considérés comme instantanés et successifs, mais où ils dépendent au contraire du passé des distributions de porteurs. Plus précisément, c'est la règle d'or de Fermi qui a longtemps été le principal fondement de la description de ces processus qui est remise en cause. C'est pourquoi parallèlement aux progrès expérimentaux, ont été développées des théories dites de cinétique quantique qui prennent en compte les "effets de mémoire", c'est-à-dire le passé des distributions de porteurs.

Plusieurs méthodes de mesure de la relaxation dans les semiconducteurs furent développées : les plus répandues sont les techniques pompe-sonde et la luminescence qui seront décrites

brièvement dans cette thèse. Leurs résultats se sont affinés au rythme des progrès des lasers qui gagnèrent en stabilité et en brièveté des impulsions. Le matériau le plus souvent étudié est l'arséniure de gallium dont la structure est bien connue et que l'on sait épitaxier avec très peu de défauts. Nous l'utiliserons dans cette thèse, sous sa forme intrinsèque, mais aussi dopée et en puits quantiques.

**La méthode retenue ici** est une méthode pompe-sonde particulière qui a le gros avantage de donner un signal qui ne dépend que de la distribution des électrons sans la mélanger à celle des trous, contrairement à la plupart des autres méthodes. Elle repose sur une configuration originale, illustrée dans l'encart de la figure 0.1, qui est dite non-dégénérée parce que les faisceaux pompe et sonde ne sont pas accordés sur les mêmes transitions : la pompe qui est étroite spectralement injecte une double population d'électrons hors d'équilibre dans la bande de conduction et crée en même temps des trous dans les bandes de trous lourds ( $hh$ ) et de trous légers ( $lh$ ). La sonde dont le spectre est large, est accordée sur la transition entre la bande de conduction et la bande découplée par interaction spin-orbite ( $so$ ) plus profonde et donc vide de trous. Grâce au principe de Pauli, l'absorption de la sonde est diminuée par l'occupation des états dans la bande de conduction. Ainsi, l'absorption différentielle (c'est-à-dire la différence des spectres d'absorption de la sonde précédée ou non de la pompe) est pratiquement proportionnelle à la distribution des électrons.

**Sur le plan expérimental**, la principale difficulté a été d'obtenir deux impulsions femtosecondes synchronisées de longueurs d'onde différentes. Cela nécessite un appareillage complexe qui a évolué tout au long de cette thèse. Au début, la chaîne laser était essentiellement constituée d'un oscillateur à colorant amplifié par un laser à vapeur de cuivre. Elle ne sera pas décrite ici, bien qu'elle ait permis d'obtenir les premiers résultats importants de cette thèse. Ensuite, le laboratoire a fait l'acquisition d'une chaîne amplifiée "solide" utilisant des cristaux de Saphir dopé au Titane, beaucoup plus stable que la précédente et avec un taux de répétition plus élevé (250000 impulsions par seconde, au lieu de 6000). C'est avec elle qu'ont été réalisées la plus grande partie des expériences. Enfin, la mise au point d'un amplificateur paramétrique a rendu possible des expériences pour lesquelles la longueur d'onde de la pompe était dans le domaine visible.

Il a fallu aussi mettre en forme les impulsions, c'est-à-dire contrôler leur profil spatial, leur polarisation, leur délai relatif et surtout leur durée grâce à des lignes de compression. Notre très bonne résolution temporelle de 30 fs a ainsi permis d'observer les tout premiers temps de

la relaxation.

Une autre difficulté a été la préparation des échantillons (intrinsèques ou dopés, massifs ou en puits quantiques, tous à base d'arséniure de gallium) que V. Thierry-Mieg et R. Planel du Laboratoire de Microstructures et Microélectronique nous ont gracieusement épitaxiés et qui sont d'une très grande qualité. C'est une opération très délicate qui consiste à retirer localement le substrat absorbant par des techniques abrasives et chimiques pour faire apparaître la couche à étudier qui ne mesure que  $1\ \mu\text{m}$  d'épaisseur. La procédure utilisée et qui a été perfectionnée sera décrite en détail.

Le principal résultat de cette thèse a été la mise en évidence d'une population d'électrons encore hors d'équilibre et le suivi de sa relaxation. La figure 0.1 montre un résultat typique : on y voit les deux populations initialement présentes à 1923 meV et 1970 meV qui disparaissent rapidement, avant la fin de la pompe, pour se transformer en une distribution de Fermi-Dirac.

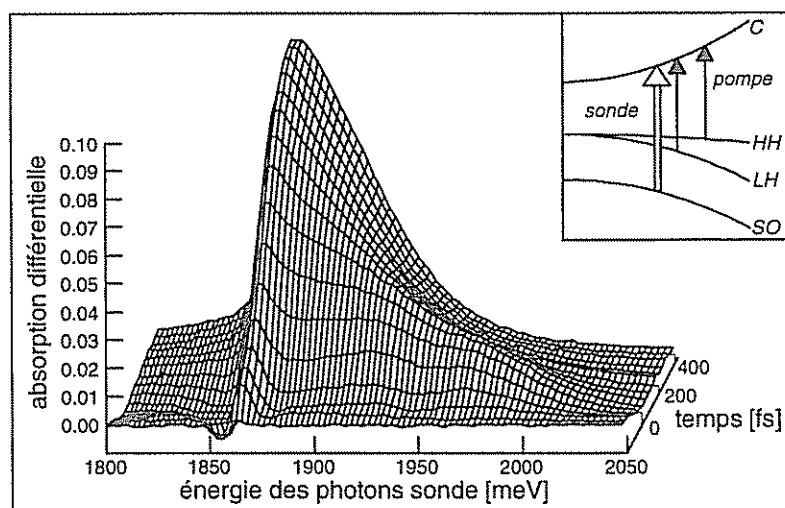


FIG. 0.1 – 16 spectres d'absorption différentielle pour différents délais pompe-sonde séparés de 40 fs dans un échantillon d'arséniure de gallium refroidi à 15 K. La pompe est à 1610 meV, sa durée est de 130 fs à mi-hauteur et le nombre de paires créées est d'environ  $5.10^{17}\text{ cm}^{-3}$ .

Sur le plan théorique, nous avons cherché à expliquer la cinétique extrêmement rapide de cette redistribution des énergies. La relaxation a d'abord été modélisée en résolvant l'équation de Boltzmann. Mais celle-ci repose sur l'utilisation de la règle d'or de Fermi qui s'est avérée sortir de son cadre de validité tant la relaxation est rapide.

Le recours à une théorie de cinétique quantique s'est alors révélé indispensable. Nous avons collaboré avec l'équipe de L. Bányai et H. Haug de l'Université de Francfort qui a développé une telle théorie et qui a calculé des spectres d'absorption différentielle en très bon accord avec nos résultats expérimentaux sans avoir recouru à des paramètres ajustables.

**Cette thèse se compose de quatre chapitres.** Il ne faudra pas chercher à distinguer un ou des chapitres d'introduction, ni un chapitre purement consacré aux résultats expérimentaux ou à la théorie. Les calculs et les résultats apparaissent au contraire ponctuellement pour illustrer les différentes notions qui ont été requises ou étudiées dans cette thèse. Elles sont ordonnées selon le plan suivant :

Le premier chapitre est entièrement consacré à la description de l'absorption de la lumière dans les semiconducteurs et en particulier dans l'arséniure de gallium. C'est en effet la grandeur qui est mesurée dans les expériences et qui donne accès aux distributions des électrons. On y introduit aussi le formalisme des équations de Bloch pour les semiconducteurs qui a l'avantage d'inclure les effets coulombiens qui perturbent l'interprétation des spectres.

Le deuxième chapitre est une introduction aux expériences. Il commence par un rappel du principe des méthodes les plus fréquemment utilisées, puis expose notre technique pompe-sonde non-dégénérée. L'appareillage y est décrit, ainsi que la procédure de préparation des échantillons. Les premiers résultats sont présentés à la fin.

Le troisième chapitre traite l'aspect cinétique de la relaxation grâce aux deux modèles théoriques : après avoir défini la relaxation d'un point de vue statistique, on établit l'équation de Boltzmann qui est résolue puis critiquée dans ses fondements. Le formalisme des équations de Bloch pour les semiconducteurs permet de dériver les termes de relaxation non-markoviens qui aboutissent à un modèle en excellent accord avec les expériences.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'influence de divers paramètres expérimentaux : la densité de porteurs injectés et leur énergie initiale. Mais aussi l'effet d'une distribution froide initialement présente, en utilisant des échantillons dopés n et p, et aussi le matériau intrinsèque dans lequel avaient été pré-injectés des porteurs qui ont eu le temps de se refroidir jusqu'à la température du cristal (15 K). Nous avons également essayé d'étudier l'influence de la dimensionnalité en comparant l'échantillon massif (3D) à des puits quantiques (2D).

# Chapitre 1

## L'absorption de lumière dans l'arséniure de gallium

*Le but de ce chapitre est de décrire l'absorption de la lumière dans les semiconducteurs ; c'est en effet la grandeur que nous mesurerons dans les expériences décrites dans cette thèse et qui nous renseignera sur l'état de la distribution des électrons. Après avoir rappelé la structure de bandes de l'arséniure de gallium massif, c'est-à-dire la détermination des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde associées, nous présenterons le calcul du coefficient d'absorption interbande. Nous verrons l'importance des effets à  $N$  corps, ainsi que les différences que cela engendre par rapport à l'absorption de la lumière par des atomes isolés.*

### 1.1 Rappel sur les propriétés de l'arséniure de gallium

#### 1.1.1 Propriétés cristallographiques

L'atome de gallium possède trois électrons sur sa dernière couche ( $4s^2 4p^1$ ) et l'atome d'arsenic en compte cinq ( $4s^2 4p^3$ ). Les autres électrons situés sur des couches plus profondes ne participent pas aux propriétés qui nous intéressent dans la suite. La faible différence d'électro-négativité entre le gallium et l'arsenic confère à la liaison Ga-As un caractère quasi covalent, c'est-à-dire que les nuages électroniques sont situés essentiellement entre les deux atomes (contrairement aux cristaux ioniques où les nuages sont situés sur l'anion). Les huit électrons

permettent de former quatre liaisons. Comme les nuages se repoussent, le cristal d'arséniure de gallium adopte la configuration tétraédrique de la blende (ZnS), pourtant moins compacte que celle des cristaux ioniques ou métalliques.

Le réseau, comme pour tous les composés III-V, se décompose en deux sous-réseaux cubiques-faces-centrées, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la grande diagonale (figure 1.1). Cette disposition des atomes correspond au groupe spatial noté<sup>1</sup>  $T_d^2$ . Ceci implique notamment que GaAs n'est pas centrosymétrique et qu'il possède des propriétés piezoélectriques (contrairement au diamant qui du fait de l'identité des atomes possède des centres de symétrie au milieu des liaisons, son groupe étant  $O_h$ ).

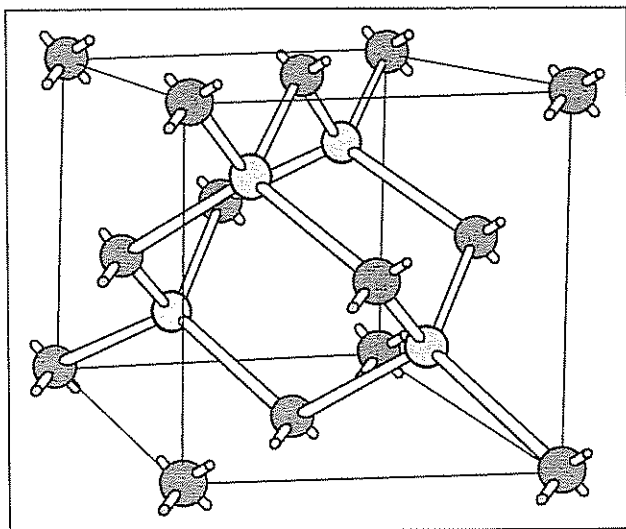


FIG. 1.1 – Structure cristalline de l'arséniure de gallium

La maille de Wigner-Seitz d'un réseau cubique-faces-centrées est un dodécaèdre. Le réseau réciproque associé est cubique-centré et la première zone de Brillouin a l'allure représentée sur la figure (1.2) [1].

### 1.1.2 Propriétés électroniques

Afin de déterminer les fonctions d'onde des électrons du cristal de GaAs qui est de type covalent, il est commode de considérer les orbitales moléculaires qui sont des combinaisons

1.  $T_d^2$  correspond à la notation de Schoenflies, les cristallographes utilisent plutôt la notation d'Hermann-Mauguin  $F\bar{4}3m$ .  $\bar{4}3m$  ou  $T_d$  est le groupe ponctuel.

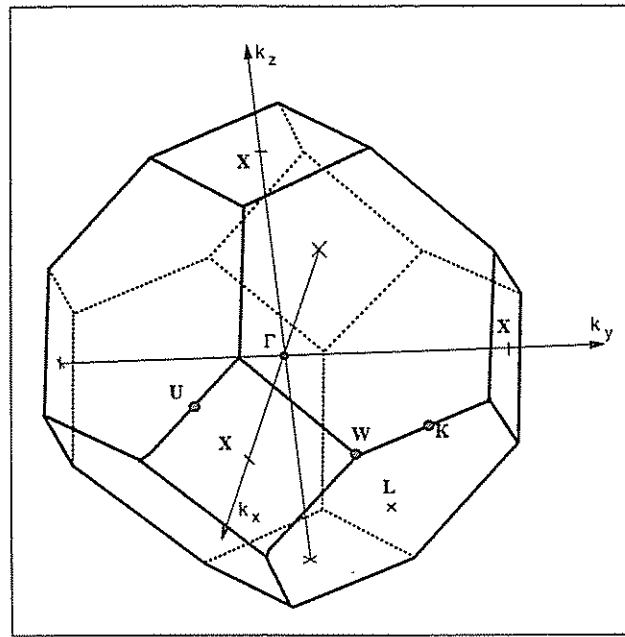


FIG. 1.2 – Première zone de Brillouin de l'arséniure de gallium

linéaires des orbitales atomiques. Une orbitale moléculaire est un état à deux électrons. L'antisymétrie de la fonction d'onde de la paire imposée par le principe de Pauli se traduit par une perturbation des énergies appelée intégrale d'échange : la moitié des états voient leur énergie abaissée et sont pour cette raison appelés orbitales moléculaires liantes (voir figure 1.3). L'autre moitié des états gagne de l'énergie et sont ainsi appelés orbitales anti-liantes.

Les électrons des orbitales moléculaires issues des niveaux 4s ont un moment cinétique  $J=1/2$  et leurs fonctions d'onde sont de symétrie  $\Gamma_6$  (notations de Koster pour le groupe  $T_d$  [2]). Les orbitales moléculaires issues des six niveaux 4p voient leur dégénérescence levée par le couplage spin-orbite et donnent un état doublet ( $J=1/2$ , symétrie  $\Gamma_7$ ) et un état quadruplet ( $J=3/2$ , de symétrie  $\Gamma_8$ )<sup>2</sup>.

Dans le cristal, les fonctions d'onde des électrons sont des combinaisons des orbitales d'un grand nombre d'atomes qui ne sont pas forcément voisins. L'interaction entre les atomes diminue avec leur éloignement, c'est pourquoi les intégrales d'échange entre atomes qui ne sont pas voisins, ne lèvent que très peu la dégénérescence des orbitales moléculaires issues des

---

2. La symétrie des états issus de la levée de dégénérescence découle naturellement de la théorie des groupes : un état de moment orbital  $L=1$  correspond à la représentation  $D_1$  dans  $SO(3)$ , c'est-à-dire à  $\Gamma_5$  dans  $T_d$ . Un état de spin  $1/2$  correspond à la représentation  $D_{1/2}$  de  $SU(2)$ , soit  $\Gamma_6$  dans  $T_d$ . Les états couplés ont donc pour symétrie  $\Gamma_5 \times \Gamma_6 = \Gamma_7 + \Gamma_8$  [3].



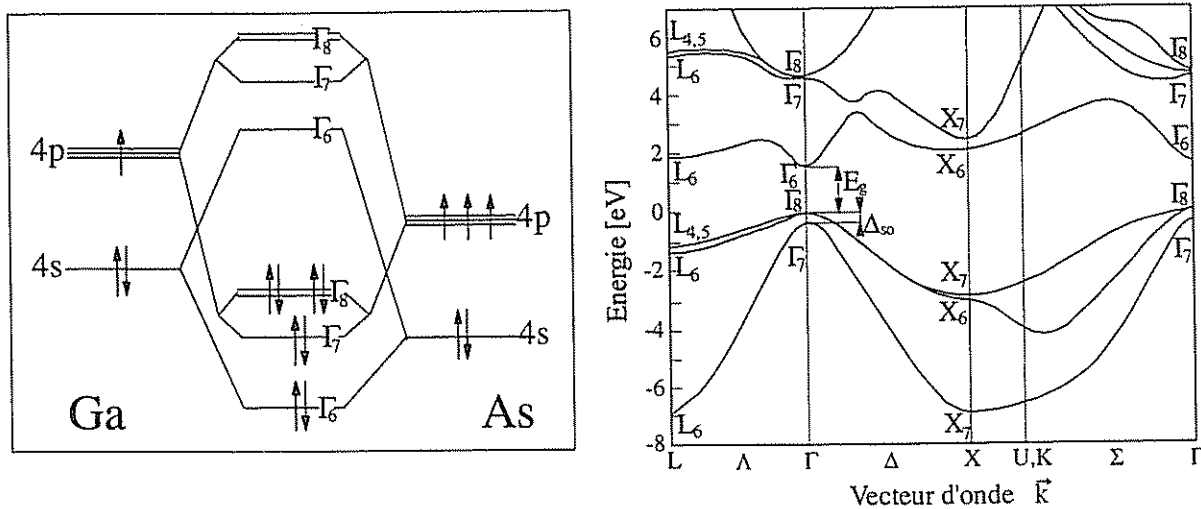


FIG. 1.3 – Les orbitales moléculaires de GaAs (à gauche) et la structure de bandes de GaAs (à droite). La bande la plus profonde n'est pas représentée et se situe entre -12 et -8 eV.

premiers voisins. En revanche, le très grand nombre de ces infimes levées de dégénérescence forme un continuum appelé bande d'énergie. A l'intérieur d'une bande, la fonction d'onde est principalement déterminée par l'orbitale moléculaire d'origine. C'est pour cette raison qu'on dit parfois que telle bande est de type P ou S [4].

Toutes les bandes ne sont pas remplies dans l'état fondamental. Une maille élémentaire compte huit électrons qui ne peuplent que les quatre orbitales liantes. Les quatre bandes inférieures sont donc complètement remplies et sont appelées bandes de valence, les quatre bandes supérieures sont vides et sont appelées bandes de conduction. Elles sont séparées par une bande d'énergie interdite aux électrons, notée  $E_g$  sur la figure 1.3. Ce remplissage confère à GaAs son caractère semiconducteur.

Dans la suite, nous ne nous intéresserons qu'à la bande de conduction inférieure et aux trois bandes de valence supérieures. La bande de conduction est de type S et les bandes de valences considérées sont de type P. Celles-ci sont aussi appelées communément bandes de trous lourds et trous légers pour les deux du haut, et bande "spin-orbite" (plutôt que "bande de trous découplée par l'interaction spin-orbite") pour celle du bas. (Notons que cette dénomination courante est un peu abusive, car le couplage spin-orbite affecte aussi les deux autres bandes).

## Hamiltonien et théorème de Bloch

La périodicité du cristal (considéré comme infini devant les dimensions d'une maille) et *a fortiori* celle du potentiel coulombien, entraîne la commutation du hamiltonien avec tout opérateur de translation d'un vecteur du réseau de Bravais. Ceci implique l'existence de fonctions propres communes. D'après le théorème de Bloch, elles s'écrivent sous la forme :

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.1)$$

où  $n$  est l'indice de bande et  $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  une fonction qui a la périodicité du réseau de Bravais.

Les fonctions  $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  ne sont en général pas déterminées explicitement. Ce n'est qu'au centre de la zone de Brillouin, en  $\vec{k} = \vec{0}$  (point  $\Gamma$ ), que les propriétés de symétries déterminées plus haut restent valables. Pour établir les règles de sélection relatives à l'absorption dans nos expériences, il faut aussi les connaître pour les autres états proches du point  $\Gamma$ . La méthode  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  est particulièrement bien adaptée car elle ne nécessite que la connaissance des états en  $\Gamma$  ainsi que quelques paramètres mesurés expérimentalement.

### 1.1.3 La méthode $\vec{k} \cdot \vec{p}$ et le modèle de Kane

Le principe de la méthode  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  repose sur un développement perturbatif du Hamiltonien. Les premières publications sur ce sujet laissaient de côté le couplage spin-orbite, effectivement négligeable dans le cas du silicium. Le modèle montrait alors un mélange des trois bandes de valence de type P pour  $\vec{k} \neq \vec{0}$ , les autres bandes étant considérées comme trop éloignées pour participer au couplage. Le mérite de Kane est d'avoir inclus la bande de conduction dans le modèle et le couplage spin-orbite, indispensables pour GaAs. La description de cette méthode date de 1956 et nous nous contenterons d'en rappeler les idées, renvoyant le lecteur intéressé aux références davantage détaillées [4, 5, 6].

Compte tenu du terme spin-orbite, l'équation de Schrödinger d'un électron dans le cristal s'écrit :

$$\left[ \frac{p^2}{2m_0} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} (\vec{\sigma} \wedge \vec{\nabla} V) \cdot \vec{p} \right] \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_{n,\vec{k}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.2)$$

où  $m_0$  désigne la masse de l'électron dans le vide,  $\vec{\sigma}$  le spin,  $E_{n,\vec{k}}$  l'énergie correspondant à l'état  $\vec{k}$  de la bande  $n$  et  $V(\vec{r})$  le potentiel coulombien pris dans l'approximation de Hartree (champs des noyaux écrantés et effets moyennés des autres électrons). En utilisant la forme

des fonctions de Bloch (1.1), l'équation (1.2) peut s'écrire :

$$\left[ \frac{p^2}{2m_0} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2}(\vec{\sigma} \wedge \vec{\nabla} V)\vec{p} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar \vec{k}}{m_0} \left( \vec{p} + \frac{\hbar}{4m_0c^2}(\vec{\sigma} \wedge \vec{\nabla} V) \right) \right] u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_{n,\vec{k}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.3)$$

ou encore :

$$[H(\vec{k} = \vec{0}) + W(\vec{k})] u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{n,\vec{k}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.4)$$

avec  $\epsilon_{n,\vec{k}} = E_{n,\vec{k}} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$

Le modèle de Kane consiste dans un premier temps à traiter  $W(\vec{k})$  comme une perturbation au second ordre de  $H(\vec{k} = \vec{0})$  agissant à l'intérieur du sous-espace constitué de la bande de conduction et des trois bandes de valence P. Les corrections dues aux interactions avec les autres bandes plus éloignées sont prises en compte par la suite.

Les états propres de  $H(\vec{k} = \vec{0})$  sont ceux du hamiltonien en centre de zone. Par analogie avec les états atomiques (dont ils ont les mêmes propriétés de symétrie), ils sont notés  $|J, m_J\rangle$ . Cependant en vue de faciliter ultérieurement les calculs dus à une rotation de la base, on préfère habituellement utiliser la base des états  $|n \sigma\rangle$  (avec  $n=S, X, Y, Z$  et  $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ), où les fonctions de Bloch de centre de zone sont notées S, X, Y, Z pour rappeler qu'elles ont les mêmes propriétés de symétrie que les orbitales atomiques  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  respectivement. Au centre de zone, les états propres s'écrivent donc dans les deux bases :

$ J, m_J\rangle$	$ n \sigma\rangle$	Energie	nom de la bande
$ 1/2, 1/2\rangle_c$	$i  S \uparrow\rangle$	0	$c_+$ : conduction
$ 1/2, -1/2\rangle_c$	$i  S \downarrow\rangle$	0	$c_-$ : conduction
$ 3/2, 3/2\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}  (X + iY) \uparrow\rangle$	$-E_g$	$hh_+$ : trous lourds
$ 3/2, -3/2\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}  (X - iY) \downarrow\rangle$	$-E_g$	$hh_-$ : trous lourds
$ 3/2, 1/2\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{6}}  (X + iY) \downarrow\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}  Z \uparrow\rangle$	$-E_g$	$lh_+$ : trous légers
$ 3/2, -1/2\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}  (X - iY) \uparrow\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}  Z \downarrow\rangle$	$-E_g$	$lh_-$ : trous légers
$ 1/2, 1/2\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{3}}  (X + iY) \downarrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}  Z \uparrow\rangle$	$-E_g - \Delta_{so}$	$so_+$ : spin-orbite
$ 1/2, -1/2\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}  (X - iY) \uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}  Z \downarrow\rangle$	$-E_g - \Delta_{so}$	$so_-$ : spin-orbite

$E_g$  désigne la largeur de la bande interdite et  $\Delta_{so}$  le couplage spin-orbite (voir figure 1.3). Nous indiquons aussi le nom des bandes correspondantes qui sera utilisé dans la suite.

Pour connaître les énergies et les états propres du hamiltonien perturbé, il faut calculer les éléments de matrice de  $W(\vec{k})$  dans la base des états propres de  $H(\vec{k} = \vec{0})$ . Les calculs qui

se trouvent facilement dans la littérature [4, 5, 6] ne seront pas détaillés ici et on admettra le résultat. On prend ici  $\vec{k} \parallel \vec{z}$ , quitte à effectuer ensuite une rotation pour les autres directions et on laisse pour l'instant de côté le terme spin-orbite de  $W(\vec{k})$ . Les valeurs des énergies<sup>3</sup> sont alors en fonction de  $\vec{k}$ :

$$\begin{aligned} E_c(k) &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{P^2 k^2}{3} \left( \frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta_{so}} \right) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} \\ E_{hh}(k) &= -E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \\ E_{lh}(k) &= -E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \frac{2}{3} \frac{P^2 k^2}{E_g} \\ E_{so}(k) &= -E_g - \Delta_{so} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \frac{P^2 k^2}{3(E_g + \Delta_{so})} \end{aligned} \quad (1.5)$$

La dépendance quadratique en  $\hbar k$  des énergies permet de définir les masses effectives en centre de zone des électrons de la bande de conduction ( $m_c$ ) et des bandes de trous lourds ( $m_{hh}$ ) et légers ( $m_{lh}$ ). La valeur du paramètre<sup>4</sup>  $P = -i\hbar/m_0 \langle S|P_z|Z \rangle$  est déterminée expérimentalement *via* la mesure de  $m_c$ <sup>5</sup>:  $\frac{2m_0}{\hbar^2} P^2 \simeq 23eV$  pour GaAs.

Le modèle donne déjà à ce stade de très bonnes valeurs des masses  $m_c$  (évidemment) et  $m_{lh}$ , et un bon ordre de grandeur pour  $m_{so}$ . En revanche, la bande des trous lourds n'est pas perturbée et possède de ce fait un minimum au centre de zone au lieu du maximum attendu. Il nous est alors indispensable de prendre en considération la perturbation  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  introduite par les autres bandes plus éloignées, qui ramène effectivement la courbure dans le bon sens. Là encore, nous ne réécrivons pas les calculs. De toute façon pour le centre de zone, il est aussi pratique d'utiliser les valeurs des masses mesurées expérimentalement. Le modèle de Kane est par contre indispensable pour établir les fonctions d'onde à  $\vec{k} \neq \vec{0}$ .

---

3. Il est important de noter que dans cette partie et jusqu'à l'équation (1.17), les notations "*hh*", "*lh*", "*so*" désignent non pas les trous, mais les électrons de valence. Ainsi,  $E_{hh}$ ,  $E_{lh}$  et  $E_{so}$  sont bien des énergies d'électrons.

4. Le lecteur sera attentif au fait qu'il existe dans la littérature d'autres définitions de  $P$ . L'élément de matrice est parfois précédé de  $-i/m_0$  [7] ou de  $-i\sqrt{2/m_0}$  [4]. Ici, c'est la notation introduite par Kane initialement qui est utilisée.

5. La valeur donnée ici est plus récente que celle de Kane et a requis en outre la mesure du facteur de Landé effectif [8].

### 1.1.4 Résumé de la structure de bandes de l'arséniure de gallium

Les valeurs des masses effectives mesurées expérimentalement (rapportées à  $m_0$ ) [9] sont résumées ci-après, ainsi que les fonctions d'onde déduites du modèle de Kane<sup>6</sup> :

Pour les trous lourds :	Pour les autres bandes :	(1.6)
$m_{hh} = 0.4m_0$	$m_c = 0.067m_0, m_{lh} = 0.082m_0$ et $m_{so} = 0.15m_0$	
$ hh_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}  (X + iY) \uparrow\rangle$	$ \mathbb{N}_+\rangle = a_{\mathbb{N}}(\vec{k})  iS \uparrow\rangle + b_{\mathbb{N}}(\vec{k}) \frac{1}{\sqrt{2}}  (X + iY) \downarrow\rangle + c_{\mathbb{N}}(\vec{k})  Z \uparrow\rangle$	
$ hh_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}  (X - iY) \downarrow\rangle$	$ \mathbb{N}_-\rangle = a_{\mathbb{N}}(\vec{k})  iS \downarrow\rangle + b_{\mathbb{N}}(\vec{k}) \frac{1}{\sqrt{2}}  (X - iY) \uparrow\rangle + c_{\mathbb{N}}(\vec{k})  Z \downarrow\rangle$	

où  $\mathbb{N}=c, lh, so$ .

La dépendance en  $\vec{k}$  des coefficients est représentée sur la figure (1.4) à partir des expressions suivantes :

$$a_{\mathbb{N}}(\vec{k}) = kP(\epsilon_{\mathbb{N}} + 2\Delta_{so}/3)/N_{\mathbb{N}}(\vec{k})$$

$$b_{\mathbb{N}}(\vec{k}) = (\sqrt{2}\Delta_{so}/3)(\epsilon_{\mathbb{N}} - E_g)/N_{\mathbb{N}}(\vec{k})$$

$$c_{\mathbb{N}}(\vec{k}) = (\epsilon_{\mathbb{N}} - E_g)(\epsilon_{\mathbb{N}} + 2\Delta_{so}/3)/N_{\mathbb{N}}(\vec{k})$$

où  $N_{\mathbb{N}}(\vec{k}) = \sqrt{a_{\mathbb{N}}^2 + b_{\mathbb{N}}^2 + c_{\mathbb{N}}^2}$  normalise la fonction d'onde

et avec toujours  $\epsilon_{\mathbb{N}}(\vec{k}) = E_{\mathbb{N}}(\vec{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$

Nous avons pris  $E_g = 1.519$  eV et  $\Delta_{so} = 0.34$  eV.

En pratique, les valeurs de  $k$  sont fixées par le choix de la longueur d'onde des lasers. Dans les expériences qui feront l'objet des chapitres suivants,  $k$  ne dépassera pas  $k \simeq 0.04$  Å<sup>-1</sup>, soit à peu près 4% des dimensions de la zone de Brillouin. Ceci est suffisant pour que les coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  diffèrent sensiblement de leur valeur en centre de zone et modifient les fonctions d'onde.

*Les expressions des fonctions d'onde que nous venons d'établir près du centre de la zone de Brillouin vont maintenant nous être utiles pour calculer les éléments de matrice de transition qui interviennent dans le coefficient d'absorption.*

6. La masse des trous lourds couramment admise est  $m_{hh} = 0.4m_0$ . Mais en réalité, la bande des trous lourds est fortement anisotrope, même près du centre de zone, et cette valeur correspond à la direction  $\langle 100 \rangle$ . On peut la calculer suivant l'axe  $\langle 111 \rangle$  en utilisant les paramètres de Luttinger et on trouve environ le double [4].

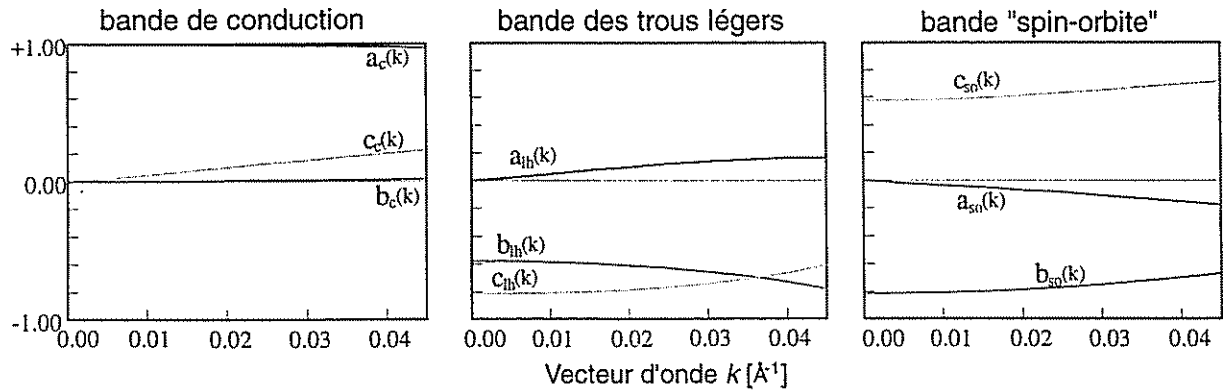


FIG. 1.4 – Les coefficients des fonctions d'onde d'un électron de GaAs sur la base  $|iS\rangle$ ,  $|(X \pm iY)\rangle$ ,  $|Z\rangle$  en fonction du vecteur d'onde.

## 1.2 L'absorption traitée avec un modèle simple

L'approche développée ici pour calculer le coefficient d'absorption est basée sur l'utilisation de la règle d'or de Fermi. Elle s'inspire au début de la littérature existante [10, 11, 12] et les calculs sont ensuite adaptés à nos expériences. Cette approche a l'avantage d'être intuitive et suffisante pour comprendre le principe de notre méthode expérimentale, mais elle montrera ses limites pour interpréter rigoureusement les résultats des expériences. Elle sera reprise au paragraphe 1.3. Pour alléger les notations, les calculs présentés ici ne portent que sur les transitions à partir des bandes de trous lourds et légers ; l'absorption à partir de la bande "spin-orbite" s'établit d'une façon similaire.

### 1.2.1 Définition du coefficient d'absorption interbande

Soit un matériau d'épaisseur  $L$ , éclairé par un faisceau de section  $S$ . Pour une fréquence  $\omega$  donnée, le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  est défini à partir du rapport entre l'intensité transmise  $I_t$  et l'intensité incidente  $I_i$  :

$$I_t(\omega) = I_i(\omega) \cdot \exp(-\alpha(\omega)L) \quad (1.7)$$

où l'intensité réfléchie a été négligée. Lorsque  $\alpha L$  est suffisamment petit, il vient :

$$\alpha(\omega)L = I_{abs}(\omega)/I_i(\omega) \quad (1.8)$$

Le problème revient donc à expliciter l'intensité absorbée  $I_{abs}$  et l'intensité incidente  $I_i$ . Cette dernière s'exprime en fonction de l'amplitude du champ électrique  $E$  ou de l'amplitude du potentiel vecteur  $A$ :

$$I_i(\omega) = \frac{\epsilon_0 \cdot c \cdot E^2}{2} \cdot n(\omega) \cdot S = \frac{\epsilon_0 \cdot c \cdot \omega^2 \cdot A^2}{2} \cdot n(\omega) \cdot S \quad (1.9)$$

où  $n(\omega)$  est l'indice de réfraction et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide.

L'intensité absorbée  $I_{abs}$  est reliée au nombre de photons qui disparaissent par unité de temps et qui est aussi le nombre d'électrons excités:

$$I_{abs}(\omega) = \frac{dN_{ph.abs}}{dt} \cdot \hbar\omega = \frac{dN_{el.exc}}{dt} \cdot \hbar\omega \quad (1.10)$$

Ce nombre peut être décomposé en sommant sur l'ensemble des électrons. Il convient alors d'introduire la probabilité par unité de temps  $\mathcal{W}_{v,c}(\vec{k}, \omega)$  qu'un photon  $\hbar\omega$  excite un électron de vecteur d'onde  $\vec{k}$  d'une bande de valence  $v$  vers la bande de conduction  $c$ <sup>7</sup>:

$$I_{abs} = \hbar\omega \sum_{\substack{v=hh_{\pm}, lh_{\pm} \\ c=c_{\pm}}} \int \frac{SL \cdot d^3k}{(2\pi)^3} (f_{v,\vec{k}}(1 - f_{c,\vec{k}}) \mathcal{W}_{v,c}(\vec{k}, \omega) - f_{c,\vec{k}}(1 - f_{v,\vec{k}}) \mathcal{W}_{c,v}(\vec{k}, \omega)) \quad (1.11)$$

où le terme retranché à droite correspond à la contribution de l'émission stimulée.  $f_{v,\vec{k}}$ , ( $f_{c,\vec{k}}$ ) désigne la probabilité d'occupation de l'état de valence (de conduction)  $\vec{k}$ . (Le facteur 2 devant le  $d^3k$  a été supprimé puisque la dégénérescence de spin est prise en compte dans la somme sur  $v$  et  $c$ ). Les probabilités de transition sont décrites par la règle d'or de Fermi:

$$\mathcal{W}_{v,c}(\vec{k}, \omega) = \mathcal{W}_{c,v}(\vec{k}, \omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle c, \vec{k} \left| \frac{e}{m_0} \frac{\vec{A}}{2} \cdot \vec{P} \right| v, \vec{k} \right\rangle \right|^2 \delta(E_{c,\vec{k}} - E_{v,\vec{k}} - \hbar\omega) \quad (1.12)$$

où le hamiltonien d'interaction électron-lumière en jauge de Coulomb s'écrit  $V_{opt} = \frac{e}{m_0} \vec{A} \cdot \vec{P}$  (dans (1.12)  $A$  désigne l'enveloppe du potentiel vecteur:  $\vec{A} = \frac{\vec{A}}{2} \cdot e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} + c.c.$  et la partie oscillante a déjà été prise en compte pour obtenir la fonction de Dirac). Pour la suite, il est commode d'introduire le vecteur unitaire  $\vec{a}$  tel que:  $\vec{A} = A \cdot \vec{a}$  et de faire disparaître l'amplitude du potentiel vecteur dans l'expression du coefficient d'absorption.

En injectant les relations (1.9) et (1.11) dans l'expression du coefficient d'absorption (1.8), il vient:

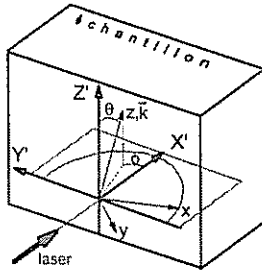
$$\alpha(\omega) = \frac{1}{2(2\pi)^2} \frac{e^2}{n(\omega) \epsilon_0 c \omega m_0^2} \sum_{\substack{v=hh_{\pm}, lh_{\pm} \\ c=c_{\pm}}} \int d^3k \left| \left\langle c, \vec{k} \left| \vec{a} \cdot \vec{P} \right| v, \vec{k} \right\rangle \right|^2 (f_{v,\vec{k}} - f_{c,\vec{k}}) \delta(E_{c,\vec{k}} - E_{v,\vec{k}} - \hbar\omega) \quad (1.13)$$

7. L'apport de quantité de mouvement du photon est négligé, si bien que l'électron possède le même vecteur d'onde avant et après l'excitation. On n'utilise donc qu'un seul et même symbole  $\vec{k}$  pour  $f_{c,\vec{k}}$ ,  $f_{v,\vec{k}}$  et  $\mathcal{W}_{v,c}(\vec{k}, \omega)$ .

Pour intégrer (1.13) et terminer le calcul du coefficient d'absorption, il faut maintenant expliciter les éléments de matrice de transition qui dépendent de  $\vec{k}$  et en particulier de son angle avec l'axe de polarisation de la lumière.

### 1.2.2 Les éléments de matrice

Les éléments de matrice qui interviennent dans l'expression de l'absorption (1.13) se calculent [11, 12] en explicitant le paramètre  $P$  défini en (1.5) et dont la valeur est connue. Il faut cependant tenir compte aussi du fait que les fonctions d'onde (1.6) qui interviennent dans la définition de  $P$  sont exprimées dans la base  $S, X, Y, Z$ , où l'axe  $Z$  est parallèle au vecteur d'onde de l'électron  $\vec{k}$ . Or cette direction n'a aucune raison d'être celle de la polarisation de la lumière  $\vec{a}$ . Aussi est-il nécessaire d'introduire les angles  $\theta$  et  $\phi$  qui permettent de passer d'un repère à l'autre. Par définition, on choisit  $\theta = (Z, Z') = (\vec{k}, \vec{a})$  :  $Z'$  désigne la direction de la polarisation de la lumière, si bien qu'il est possible d'écrire  $P_{Z'} = \vec{a} \cdot \vec{P}$ . L'axe  $X'$  est choisi comme étant la direction de propagation de la lumière. Le changement de base s'écrit :



$$\begin{aligned}
 |X\rangle &= \sin\phi |X'\rangle - \cos\phi |Y'\rangle \\
 |Y\rangle &= -\cos\theta \cos\phi |X'\rangle - \cos\theta \sin\phi |Y'\rangle + \sin\theta |Z'\rangle \\
 |Z\rangle &= \sin\theta \cos\phi |X'\rangle + \sin\theta \sin\phi |Y'\rangle + \cos\theta |Z'\rangle \\
 |S\rangle &= |S'\rangle
 \end{aligned} \tag{1.14}$$

Les fonctions de spins  $\uparrow$  et  $\downarrow$  s'expriment aussi dans le nouveau repère comme une combinaison des fonctions  $\uparrow'$  et  $\downarrow'$ , si bien que les fonctions d'onde sont du type  $|X' \uparrow\rangle$ , etc... Mais comme  $P_{Z'}$  n'agit pas sur les spins, il n'est pas nécessaire d'explicitier le développement des fonctions de spins sur la nouvelle base pour le calcul qui suit.

Par exemple, pour la transition entre le niveau  $|lh_{-}\rangle$  de la bande de valence et le niveau  $|c_{+}\rangle$  de la bande de conduction, l'élément de matrice s'écrit :

$$\langle c_{+} | P_{Z'} | lh_{-} \rangle = \left\langle \begin{array}{cc} a_c(\vec{k}) & \langle -iS \uparrow | \\ +b_c(\vec{k}) \frac{1}{\sqrt{2}} & \langle (X - iY) \downarrow | \\ +c_c(\vec{k}) & \langle Z \uparrow | \end{array} \right| P_{Z'} \left| \begin{array}{cc} a_{lh}(\vec{k}) & |iS \downarrow\rangle \\ +b_{lh}(\vec{k}) \frac{1}{\sqrt{2}} & |(X - iY) \uparrow\rangle \\ +c_{lh}(\vec{k}) & |Z \downarrow\rangle \end{array} \right\rangle \tag{1.15}$$



$$\begin{aligned}
& \begin{array}{c} a_c(\vec{k}) \quad \langle -iS \uparrow | \\ +b_c(\vec{k})\frac{1}{\sqrt{2}} [\sin\phi < X' \downarrow | - \cos\phi < Y' \downarrow | \\ \quad +i.\cos\theta.\cos\phi < X' \downarrow | \\ \quad +i.\cos\theta.\sin\phi < Y' \downarrow | \\ \quad -i.\sin\theta < Z' \downarrow |] \\ +c_c(\vec{k}) \quad [\sin\theta.\cos\phi < X' \uparrow | \\ \quad +\sin\theta.\sin\phi < Y' \uparrow | \\ \quad +\cos\theta < Z' \uparrow |] \end{array} \Bigg| P_{Z'} \Bigg| \begin{array}{c} a_{lh}(\vec{k}) \quad |iS \downarrow \rangle \\ +b_{lh}(\vec{k})\frac{1}{\sqrt{2}} [\sin\phi |X' \uparrow \rangle - \cos\phi |Y' \uparrow \rangle \\ \quad +i.\cos\theta.\cos\phi |X' \uparrow \rangle \\ \quad +i.\cos\theta.\sin\phi |Y' \uparrow \rangle \\ \quad -i.\sin\theta |Z' \uparrow \rangle] \\ +c_{lh}(\vec{k}) \quad [\sin\theta.\cos\phi |X' \downarrow \rangle \\ \quad +\sin\theta.\sin\phi |Y' \downarrow \rangle \\ \quad +\cos\theta |Z' \downarrow \rangle] \end{array} \rangle \\
& = -i.\sin\theta.a_c(\vec{k}).\frac{b_{lh}(\vec{k})}{\sqrt{2}} \langle -iS \uparrow | P_{Z'} | Z' \uparrow \rangle + i.\sin\theta.a_{lh}(\vec{k}).\frac{b_c(\vec{k})}{\sqrt{2}} \langle Z' \downarrow | P_{Z'} | iS \downarrow \rangle
\end{aligned}$$

d'où en élevant au carré :

$$|\langle c_+ | P_{Z'} | lh_- \rangle|^2 = [a_c(\vec{k}).b_{lh}(\vec{k}) - a_{lh}(\vec{k}).b_c(\vec{k})]^2 \cdot \frac{\sin^2\theta}{2} \cdot \frac{m_0^2}{\hbar^2} P^2 \quad (1.16)$$

Le calcul des autres éléments de matrice s'effectue de la même façon et ils sont résumés dans le tableau suivant. Les quatres dernières lignes correspondent à la transition entre la bande "so" et la bande de conduction, ce qui correspond dans nos expériences à l'absorption du faisceau sonde. Pour des raisons expliquées au chapitre suivant, sa polarisation est choisie perpendiculaire à celle du faisceau pompe et l'opérateur qui lui est associé est  $P_{Y'}$ .

$ \langle c_+   P_{Z'}   hh_+ \rangle ^2$	$=$	$a_c^2 \cdot \frac{1}{2} \sin^2\theta \cdot \frac{m_0^2}{\hbar^2} P^2$
$ \langle c_-   P_{Z'}   hh_- \rangle ^2$	$=$	$a_c^2 \cdot \frac{1}{2} \sin^2\theta \cdot \frac{m_0^2}{\hbar^2} P^2$
$ \langle c_+   P_{Z'}   lh_+ \rangle ^2$	$=$	$(a_c c_{lh} + c_c a_{lh})^2 \cdot \cos^2\theta \cdot \frac{m_0^2}{\hbar^2} P^2$
$ \langle c_-   P_{Z'}   lh_- \rangle ^2$	$=$	$(a_c c_{lh} + c_c a_{lh})^2 \cdot \cos^2\theta \cdot \frac{m_0^2}{\hbar^2} P^2$
$ \langle c_+   P_{Z'}   lh_- \rangle ^2$	$=$	$(a_c b_{lh} - b_c a_{lh})^2 \cdot \frac{1}{2} \sin^2\theta \cdot \frac{m_0^2}{\hbar^2} P^2$
$ \langle c_-   P_{Z'}   lh_+ \rangle ^2$	$=$	$(a_c b_{lh} - b_c a_{lh})^2 \cdot \frac{1}{2} \sin^2\theta \cdot \frac{m_0^2}{\hbar^2} P^2$
$ \langle c_+   P_{Y'}   so_- \rangle ^2$	$=$	$(a_c b_{so} - b_c a_{so})^2 \cdot \frac{1}{2} (\cos^2\phi + \cos^2\theta \cdot \sin^2\phi) \cdot \frac{m_0^2}{\hbar^2} P^2$
$ \langle c_-   P_{Y'}   so_+ \rangle ^2$	$=$	$(a_c b_{so} - b_c a_{so})^2 \cdot \frac{1}{2} (\cos^2\phi + \cos^2\theta \cdot \sin^2\phi) \cdot \frac{m_0^2}{\hbar^2} P^2$
$ \langle c_+   P_{Y'}   so_+ \rangle ^2$	$=$	$(a_c c_{so} + c_c a_{so})^2 \cdot \sin^2\theta \cdot \sin^2\phi \cdot \frac{m_0^2}{\hbar^2} P^2$
$ \langle c_-   P_{Y'}   so_- \rangle ^2$	$=$	$(a_c c_{so} + c_c a_{so})^2 \cdot \sin^2\theta \cdot \sin^2\phi \cdot \frac{m_0^2}{\hbar^2} P^2$

La dépendance angulaire des éléments de matrice traduit l'anisotropie de l'injection des porteurs. Par exemple, en regardant les deux premières lignes du tableau, nous remarquons notamment qu'aucun électron n'est injecté à partir des bandes de trous lourds avec un moment

$\vec{k}$  ayant la direction de la polarisation de la pompe. Sur la figure (1.5), nous avons tracé l'allure des dépendances angulaires des différentes transitions. Nous constatons que l'absorption du faisceau sonde à partir de la bande "so" est isotrope. Ceci n'est vrai rigoureusement qu'en centre de zone où les coefficients  $a_c, b_c, c_c, a_{so}, b_{so}$  et  $c_{so}$  prennent des valeurs qui permettent d'utiliser la formule  $\cos^2 + \sin^2 = 1$ , ce qui fait disparaître la dépendance angulaire. Pour nos expériences qui ne mettent en jeu que des petits vecteurs d'onde, cela est encore vrai avec une très bonne approximation.

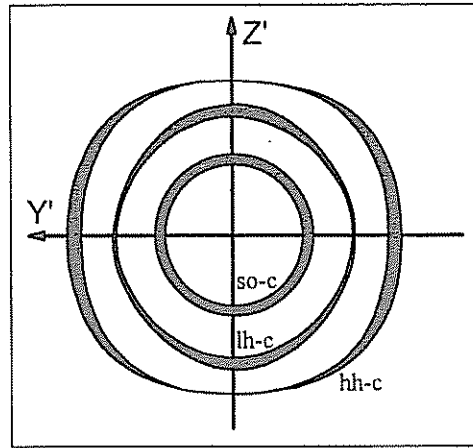


FIG. 1.5 – Dépendance angulaire des carrés des éléments de matrice pour les transitions entre les trois bandes de valence et la bande de conduction [13].  $Z'$  correspond à l'axe de la polarisation de la pompe et  $Y'$  à celui de la sonde.

Le calcul du coefficient d'absorption peut à présent être terminé en intégrant l'expression (1.13). En faisant l'approximation des masses effectives, il vient :

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{4(2\pi)} \frac{e^2}{n(\omega)\epsilon_0 c \omega m_0^2} \sum_{\substack{v=hh_{\pm}, lh_{\pm} \\ c=c_{\pm}}} \left[ \int \sin\theta \cdot d\theta |\langle c | P_{Z'} | v \rangle|^2 (1 - f_{h,\vec{k}} - f_{e,\vec{k}}) \right] \left( \frac{2\mu_t}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (1.17)$$

où  $f_{h,\vec{k}}$  est la probabilité d'occupation d'un état de trou  $\vec{k}$  pour l'énergie fixée par le photon  $\hbar\omega$  (avec  $f_{h,\vec{k}} = 1 - f_{v,\vec{k}}$ ) et  $\mu_t$  est la masse réduite de la paire électron-trou. Nous remarquons que l'absorption est proportionnelle à la densité d'état jointe (dépendance en racine de l'énergie d'excès) et au carré de l'élément de matrice de la transition. Dans le cas d'une excitation très faible ( $f_e = f_h = 0$ ), l'intégrale angulaire se calcule facilement. Il vient alors pour chacune des

bandes :

$$\begin{aligned}
 \alpha_{hh}(\omega) &= \frac{1}{2(2\pi)} \frac{e^2}{n(\omega)\epsilon_0 c \omega m_0^2} \left( \frac{2\mu_{hh}}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \cdot \frac{2}{3} a_c^2 \cdot \frac{m_0^2}{\hbar^2} P^2 \\
 \alpha_{lh}(\omega) &= \frac{1}{2(2\pi)} \frac{e^2}{n(\omega)\epsilon_0 c \omega m_0^2} \left( \frac{2\mu_{lh}}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \\
 &\quad \cdot \frac{2}{3} \left[ (a_c c_{lh} + c_c a_{lh})^2 + (a_c b_{lh} - b_c a_{lh})^2 \right] \cdot \frac{m_0^2}{\hbar^2} P^2 \\
 \alpha_{so}(\omega) &= \frac{1}{2(2\pi)} \frac{e^2}{n(\omega)\epsilon_0 c \omega m_0^2} \left( \frac{2\mu_{so}}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\hbar\omega - E_g - \Delta_{so})^{1/2} \\
 &\quad \cdot \frac{2}{3} \left[ (a_c b_{so} - b_c a_{so})^2 + (a_c c_{so} + c_c a_{so})^2 \right] \cdot \frac{m_0^2}{\hbar^2} P^2
 \end{aligned} \tag{1.18}$$

Pour des transitions entre des états proches du centre de zone, on peut considérer que les coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  prennent leur valeur à  $k = 0$  : le terme  $a_c^2$  et les deux termes entre crochets valent alors 1. Si nous comparons les deux premières équations, nous voyons que la différence entre les nombres de porteurs injectés depuis les bandes “hh” et “lh” ne vient pas des éléments de matrice (contribution de  $\frac{2}{3}$  dans chaque cas), mais uniquement des différences de densité d'états (*via*  $\mu_{hh}$  et  $\mu_{lh}$ ). Ainsi, il y a presque 2 fois plus de porteurs créés depuis la bande “hh” que depuis la bande “lh”. Les éléments de matrice n'interviennent que dans la répartition angulaire des vecteurs d'onde des électrons injectés.

En utilisant les expressions (1.18), nous pouvons tracer le coefficient d'absorption linéaire ( $f_h, f_e = 0$ ) en fonction de l'énergie des photons (figure 1.6, courbes a et d, en supposant que l'indice  $n(\omega) = 3.5$  est constant). Nous notons en particulier la dépendance en racine de l'énergie d'excès qui montre que l'absorption est proportionnelle à la densité d'états.

Cependant, cette approche va se révéler trop simpliste, car en réalité le coefficient d'absorption est renforcé par des effets excitoniques.

### 1.2.3 Le renforcement excitonique

Jusqu'à présent, nous avons considéré que l'absorption d'un photon crée un électron et un trou, et nous avons négligé toute interaction entre ces deux particules. Pourtant, il est bien évident qu'elles sont liées par l'interaction de Coulomb. La paire forme ainsi ce qu'on appelle un exciton (au sens large). Les fonctions d'onde utilisées dans les éléments de matrice ne doivent donc pas être celles de particules libres, mais plutôt celles d'un atome hydrogénoïde avec ses états liés et son continuum. Les états liés donnent des pics d'absorption dans la bande

interdite et le continuum d'états donne lieu à une modification du coefficient d'absorption. Le calcul a été effectué par Elliott en 1957 [14] et montre que l'expression de l'absorption donnée en (1.18) doit être multipliée par le facteur de Sommerfeld (valable pour  $f_e = f_t = 0$ ) :

$$\pi \sqrt{\frac{R^*}{\hbar\omega - E_g}} \frac{\exp\left(\pi \sqrt{\frac{R^*}{\hbar\omega - E_g}}\right)}{\operatorname{sh}\left(\pi \sqrt{\frac{R^*}{\hbar\omega - E_g}}\right)} \quad (1.19)$$

où  $R^*$  est le Rydberg de l'exciton. Sa valeur dépend du type de trou :  $R^* = 4.2$  meV pour  $hh$  et  $lh$  et  $R^* = 3.6$  meV pour  $so$  [9].

Le coefficient d'absorption incluant le facteur de Sommerfeld est tracé sur la figure (1.6), courbes b et e. Nous avons aussi tracé la courbe expérimentale en c, où nous notons le pic correspondant à l'état lié  $n = 1$  de l'exciton. L'écart entre les courbes b et c provient des différentes approximations de notre modèle, en particulier les densités d'états augmentent plus vite que ce que nous prédisons avec les masses effectives constantes<sup>8</sup>. Il peut aussi être dû partiellement à une sous-estimation de l'épaisseur de l'échantillon (d'une dizaine de pourcents), ce qui donnerait alors la courbe b', et à l'indice qui dépend en réalité un peu de la fréquence.

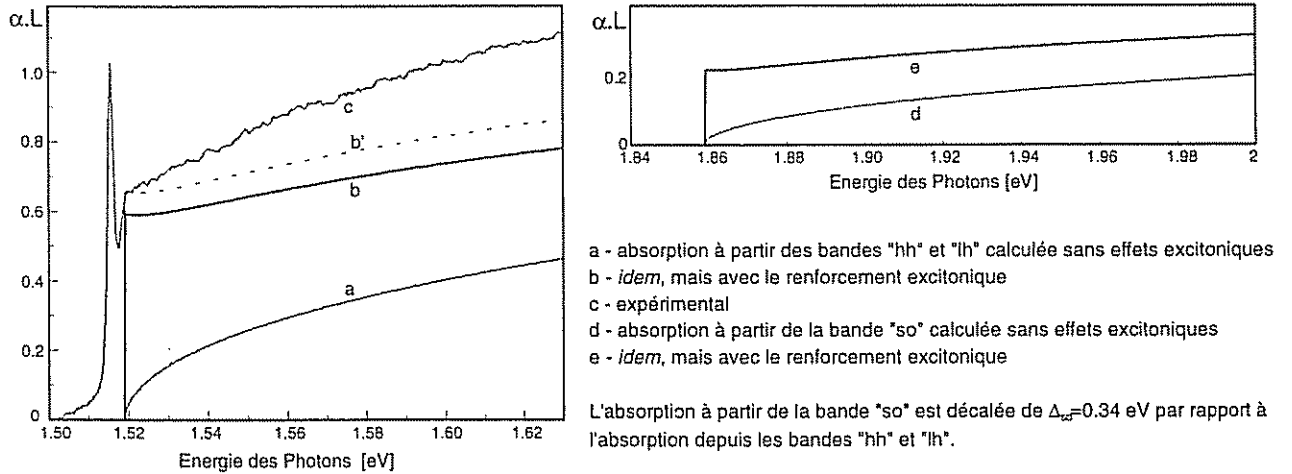


FIG. 1.6 – Coefficient d'absorption pour un échantillon de GaAs d'épaisseur  $L = 650$  nm.

La comparaison des courbes a et b d'une part, et d et e d'autre part montre l'importance des effets excitoniques dans l'absorption et nous comprenons déjà qu'il faudra en tenir compte

8. En particulier, la densité d'états des trous lourds a été calculée avec la masse effective correspondant à la direction  $\langle 100 \rangle$ , alors qu'elle est nettement plus grande selon  $\langle 111 \rangle$ .

pour interpréter nos résultats. La principale difficulté qu'ils soulèvent est qu'ils sont eux aussi dépendant de la saturation des états : le facteur de Sommerfeld dépend des  $f_e$  et  $f_h$ , mais pas du tout linéairement [15], si bien que le coefficient d'absorption à une énergie donnée fait intervenir les populations à d'autres énergies. C'est là la principale limite de notre méthode que nous décrirons au chapitre suivant et qui vise à déterminer les populations à partir de la saturation de l'absorption. Dans la section suivante, nous développerons une approche théorique de l'absorption, qui inclut les effets excitoniques et leur modification en présence de porteurs.

Par ailleurs, l'utilisation de la règle d'or de Fermi dans l'expression (1.12) permet de connaître à tout instant le nombre de porteurs injectés, c'est-à-dire le carré du module des fonctions d'onde des électrons, mais elle ne donne aucune information sur leur phase. Or la relation de phase entre un électron et le trou de même vecteur d'onde joue un rôle important si on veut décrire la polarisation du matériau et tenir compte des effets de mémoire dans les phénomènes ultrarapides, comme ceci sera vu plus en détail dans le troisième chapitre.

*La prise en compte des effets excitoniques et de la phase nécessite une description plus complète du couplage des électrons avec la lumière. Dans la section suivante, nous allons reprendre l'équation de Schrödinger afin d'établir les équations de Bloch pour semiconducteurs. Celles-ci permettront de calculer la polarisation du cristal et d'en déduire le coefficient d'absorption. Tout d'abord, nous allons relier l'absorption à la polarisation.*

## 1.3 L'absorption calculée avec un modèle cohérent

### 1.3.1 Nouvelle expression du coefficient d'absorption

Lorsqu'un faisceau lumineux éclaire un matériau, il induit localement une polarisation du fait des oscillations des charges dans le champ électrique. Ce processus n'est pas forcément linéaire<sup>9</sup>, en ce sens qu'un champ de fréquence  $\omega_0$  peut créer une polarisation à des fréquences  $\omega$  différentes.

---

9. La non-linéarité provient de l'anharmonicité du potentiel électrostatique du réseau : le déplacement des charges n'est pas simplement proportionnel au champ.

La variation de la polarisation est elle-même à l'origine d'un champ rayonné, de même fréquence, dont l'expression est donnée par les équations de Maxwell (le calcul est un peu long et se trouve par exemple dans la référence [16]) :

$$\vec{\mathcal{E}}_{ray}(\omega) = \frac{i\omega_0 L}{2\epsilon_0 n(\omega_0) c} \vec{\mathcal{P}}(\omega) \quad (1.20)$$

L'amplitude du champ rayonné est ainsi proportionnelle au nombre de dipôles excités, c'est-à-dire à l'épaisseur  $L$  traversée<sup>10</sup>.

En sortie, le champ transmis est la somme du champ incident avec le champ rayonné :

$$\vec{\mathcal{E}}_t(\omega) = \vec{\mathcal{E}}_i(\omega) + \vec{\mathcal{E}}_{ray}(\omega) \quad (1.21)$$

Ce qui permet de réécrire la définition du coefficient d'absorption (1.7) :

$$|\mathcal{E}_i(\omega)|^2 + 2\text{Re} [\vec{\mathcal{E}}_i^*(\omega) \vec{\mathcal{E}}_{ray}(\omega)] = |\mathcal{E}_i(\omega)|^2 (1 - \alpha(\omega)L) \quad (1.22)$$

où le champ rayonné est supposé faible, ainsi que  $\alpha(\omega)L$ .

En combinant (1.22) et (1.20), il vient :

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega_0}{n(\omega_0) c \epsilon_0} \text{Im} \left[ \frac{\mathcal{P}(\omega)}{\mathcal{E}_i(\omega)} \right] \quad (1.23)$$

Cette relation, ainsi que la relation (1.7) nous sera très utile dans la suite, car elle est à la base de notre méthode : en pratique, c'est la mesure de l'intensité transmise qui permettra de déterminer le coefficient d'absorption *via* l'équation (1.7). Et l'équation (1.23) permettra de faire le lien entre le coefficient d'absorption et l'état du matériau à l'échelle microscopique. Il reste maintenant à exprimer  $\mathcal{P}(\omega)$ .

### 1.3.2 Les équations de Bloch pour les semiconducteurs

L'établissement des équations de Bloch pour semiconducteurs se trouve dans la littérature [17, 18], notamment chez H. Haug et S. Koch [19] dont nous allons nous inspirer. Pour alléger les notations, nous prenons un modèle à deux bandes : la bande des électrons et une bande de trous.

En seconde quantification, on introduit les opérateurs de création  $a_{\vec{k}}^\dagger$  et d'annihilation  $a_{\vec{k}}$  pour les électrons, et  $b_{\vec{k}}^\dagger$  et  $b_{\vec{k}}$  pour la création et l'annihilation des trous. Comme ces opérateurs

---

10. Ceci n'est vrai que dans la mesure où  $L$  est suffisamment petit pour qu'on puisse considérer que les dipôles oscillent en phase et que leur contribution est additive.

agissent sur des fermions, leurs propriétés caractéristiques sont les relations d'anticommutation  $[a_{\vec{k}}, a_{\vec{k}'}^\dagger]_+ = a_{\vec{k}} a_{\vec{k}'}^\dagger + a_{\vec{k}'}^\dagger a_{\vec{k}} = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}$ , et  $[a_{\vec{k}}, a_{\vec{k}'}]_+ = 0 = [a_{\vec{k}}^\dagger, a_{\vec{k}'}^\dagger]_+$ . En revanche, les opérateurs  $a_{\vec{k}}$  et  $b_{\vec{k}}$ , commutent puisqu'ils n'agissent pas dans le même espace de Fock.

Le hamiltonien du système d'électrons et de trous en seconde quantification se décompose sous la forme :

$$H = H_0 + V_{cc} + V_{opt} \quad (1.24)$$

avec :

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_{\vec{k}} \left[ E_{e,k} a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} + E_{h,k} b_{-\vec{k}}^\dagger b_{-\vec{k}} \right] \\ V_{cc} &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q} \neq \vec{0}} V_q \left[ a_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger a_{\vec{k}-\vec{q}}^\dagger a_{\vec{k}} a_{\vec{k}'} + b_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger b_{\vec{k}-\vec{q}}^\dagger b_{\vec{k}} b_{\vec{k}'} - 2 a_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger b_{\vec{k}-\vec{q}}^\dagger b_{\vec{k}} a_{\vec{k}'} \right] \\ V_{opt} &= - \sum_{\vec{k}} \mathcal{E}(t) \left[ a_{\vec{k}}^\dagger b_{-\vec{k}}^\dagger d_{\vec{k}} + h.c. \right] \end{aligned} \quad (1.25)$$

$H_0$  est le hamiltonien cinétique. Si  $H$  était réduit à  $H_0$ , il décrirait l'évolution libre des électrons sans leurs interactions. Les énergies sont exprimées dans l'approximation des masses effectives<sup>11</sup> :

$$E_{e,k} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} + \frac{1}{2} E_g \quad \text{et} \quad E_{h,k} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} + \sum_{\vec{q} \neq \vec{0}} V_q + \frac{1}{2} E_g \quad (1.26)$$

$V_{cc}$  correspond aux interactions coulombiennes entre les porteurs (avec  $V_q = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r q^2}$  où  $\epsilon_r$  est la constante diélectrique) et  $V_{opt}$  décrit leur excitation par la lumière dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique.  $d_{\vec{k}}$  est le dipôle de transition (proportionnel à  $P$ ) et  $\mathcal{E}(t) = E(t) \cos(\omega_0 t)$  le champ.

Le comportement des électrons est décrit par l'opérateur densité qui s'exprime en seconde quantification par<sup>12</sup> :

$$\rho_{\vec{q}} = -\frac{1}{L^3} \sum_{\vec{k}} m_{\vec{k}-\vec{q}}^\dagger n_{\vec{k}} \quad (1.27)$$

où  $m, n = a$  ou  $b$  désignent aussi bien les opérateurs annihilation d'un électron ou d'un trou.

Son évolution est donnée par l'équation d'Heisenberg :

$$\frac{d\rho_{\vec{q}}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, \rho_{\vec{q}}] \quad (1.28)$$

11. L'origine de l'expression de l'énergie des trous se trouve détaillée dans l'annexe 1 consacrée à la seconde quantification.

12. *ibid.* pour l'origine de l'opérateur densité.

Parmi les composantes de l'opérateur densité, nous identifions les fonctions de distribution des électrons et des trous :

$$f_{e,\vec{k}} = \langle a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} \rangle \quad \text{et} \quad f_{h,\vec{k}} = \langle b_{-\vec{k}}^\dagger b_{-\vec{k}} \rangle \quad (1.29)$$

Afin de calculer la polarisation totale du matériau (1.37), nous devons aussi exprimer les termes de polarisation interbande :

$$P_{\vec{k}} = \langle b_{-\vec{k}} a_{\vec{k}} \rangle \quad (1.30)$$

L'évolution des distributions et des polarisations se déduit de l'équation d'Heisenberg (1.28). Le calcul est assez long, sans grandes difficultés et aboutit au système d'équations différentielles suivant [19] :

$$\begin{aligned} \hbar \frac{\partial f_{e,\vec{k}}}{\partial t} &= -2 \operatorname{Im} [d_{\vec{k}} \mathcal{E}(t) P_{\vec{k}}^*(t)] + i \sum_{\vec{k}', \vec{q} \neq \vec{0}} V_{\vec{q}} \left[ \langle a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}'}^\dagger a_{\vec{k}-\vec{q}} a_{\vec{k}'} \rangle - \langle a_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger a_{\vec{k}'}^\dagger a_{\vec{k}} a_{\vec{k}'} \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}-\vec{q}} b_{\vec{k}'}^\dagger b_{\vec{k}} \rangle - \langle a_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger a_{\vec{k}} b_{\vec{k}'}^\dagger b_{\vec{k}} \rangle \right] \\ \hbar \frac{\partial f_{h,\vec{k}}}{\partial t} &= -2 \operatorname{Im} [d_{\vec{k}} \mathcal{E}(t) P_{\vec{k}}^*(t)] + i \sum_{\vec{k}', \vec{q} \neq \vec{0}} V_{\vec{q}} \left[ \langle b_{-\vec{k}}^\dagger b_{\vec{k}'}^\dagger b_{-\vec{k}-\vec{q}} b_{\vec{k}'} \rangle - \langle b_{-\vec{k}+\vec{q}}^\dagger b_{\vec{k}'}^\dagger b_{-\vec{k}} b_{\vec{k}'} \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle a_{\vec{k}'+\vec{q}}^\dagger a_{\vec{k}} b_{-\vec{k}}^\dagger b_{-\vec{k}+\vec{q}} \rangle - \langle a_{\vec{k}'+\vec{q}}^\dagger a_{\vec{k}} b_{-\vec{k}-\vec{q}}^\dagger b_{-\vec{k}} \rangle \right] \\ \left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - (E_{e,k} + E_{h,k}) \right] P_{\vec{k}} &= (f_{e,\vec{k}} + f_{h,\vec{k}} - 1) d_{\vec{k}} \mathcal{E}(t) + \sum_{\vec{k}', \vec{q} \neq \vec{0}} V_{\vec{q}} \left[ \langle a_{\vec{k}'+\vec{q}}^\dagger b_{-\vec{k}+\vec{q}} a_{\vec{k}} a_{\vec{k}} \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle b_{-\vec{k}'} b_{-\vec{k}+\vec{q}} b_{-\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} \rangle + \langle b_{-\vec{k}} a_{\vec{k}'}^\dagger a_{\vec{k}'} a_{\vec{k}-\vec{q}} \rangle + \langle b_{-\vec{k}} b_{-\vec{k}+\vec{q}} b_{-\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}-\vec{q}} \rangle \right] \end{aligned} \quad (1.31)$$

Ces équations font intervenir des moyennes de quatre opérateurs qui sont développées afin de faire apparaître les fonctions de distribution et les polarisations. Prenons le dernier de ces termes :  $\langle b_{-\vec{k}} b_{-\vec{k}+\vec{q}} b_{-\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}-\vec{q}} \rangle$ . Sa dépendance en temps est principalement en  $e^{i(-E_{h,\vec{k}} - E_{h,\vec{k}+\vec{q}} + E_{h,\vec{k}} - E_{e,\vec{k}-\vec{q}})t/\hbar}$ . Dans la somme sur  $\vec{k}'$ , le terme  $\vec{k}' = \vec{k}$  domine, les autres termes oscillent plus vite et leur somme devient rapidement négligeable. C'est le principe de l'approximation de la phase aléatoire, "RPA". Il ne reste alors que la somme sur  $\vec{q}$ .

Puis nous utilisons à deux reprises les relations d'anticommutation des opérateurs, ce qui donne :  $-\langle (1 - b_{-\vec{k}}^\dagger b_{-\vec{k}}) b_{-\vec{k}+\vec{q}} a_{\vec{k}-\vec{q}} \rangle$ . Enfin, nous faisons une approximation de type Hartree-Fock qui consiste à séparer la moyenne du produit des quatre opérateurs en un produit de moyennes de deux opérateurs, ce qui donne :  $(f_{h,\vec{k}} - 1) P_{\vec{k}-\vec{q}}$ . Ce terme contribuera à renormaliser la pulsation de Rabi (1.35). La partie laissée de côté dans cette dernière opération contient des termes responsables de la relaxation, sur lesquels nous reviendrons au troisième chapitre (3.3).



Il en va de même pour les autres termes similaires. Ces approximations permettent de factoriser les équations (1.31), ce qui donne :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{e,\vec{k}}}{\partial t} &= -\frac{2}{\hbar} \operatorname{Im} \left[ \left( d_{\vec{k}} \mathcal{E}(t) + \sum_{\vec{q} \neq \vec{k}} V_{|\vec{k}-\vec{q}|} P_{\vec{q}} \right) P_{\vec{k}}^* \right] + \left. \frac{\partial f_{e,\vec{k}}}{\partial t} \right|_{rel} \\ \frac{\partial f_{h,\vec{k}}}{\partial t} &= -\frac{2}{\hbar} \operatorname{Im} \left[ \left( d_{\vec{k}} \mathcal{E}(t) + \sum_{\vec{q} \neq \vec{k}} V_{|\vec{k}-\vec{q}|} P_{\vec{q}} \right) P_{\vec{k}}^* \right] + \left. \frac{\partial f_{h,\vec{k}}}{\partial t} \right|_{rel} \\ \left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (\epsilon_{e,k} + \epsilon_{h,k}) \right] P_{\vec{k}} &= -\frac{i}{\hbar} (f_{e,\vec{k}} + f_{h,\vec{k}} - 1) \left[ d_{\vec{k}} \mathcal{E}(t) + \sum_{\vec{q} \neq \vec{k}} V_{|\vec{k}-\vec{q}|} P_{\vec{q}} \right] + \left. \frac{\partial P_{\vec{k}}}{\partial t} \right|_{rel} \end{aligned} \quad (1.32)$$

où nous avons introduit les énergies renormalisées :

$$\epsilon_{\alpha,k} = E_{\alpha,k} - \sum_{\vec{q} \neq \vec{k}} V_{|\vec{k}-\vec{q}|} f_{\alpha,\vec{q}} \quad \alpha = e, h \quad (1.33)$$

Les équations (1.32) prennent d'avantage de signification physique si elles sont exprimées dans le référentiel du champ tournant. Pour cela, on pose :  $p_{\vec{k}} = P_{\vec{k}} e^{i\omega_0 t}$ . Les  $f_{\alpha,\vec{k}}$  restent inchangés et le champ est décomposé :  $\mathcal{E}(t) = E(t) \cos(\omega_0 t)$ , où  $E(t)$  représente son enveloppe lentement variable. Ceci permet de réécrire les équations (1.32) en faisant l'approximation (dite du champ tournant) de ne garder que l'exponentielle du cosinus en résonance avec  $P_{\vec{k}}$ . Il vient alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{e,\vec{k}}}{\partial t} &= \operatorname{Im} [\Omega_{\vec{k}}^*(t) p_{\vec{k}}(t)] + \left. \frac{\partial f_{e,\vec{k}}}{\partial t} \right|_{rel} \\ \frac{\partial f_{h,\vec{k}}}{\partial t} &= \operatorname{Im} [\Omega_{\vec{k}}^*(t) p_{\vec{k}}(t)] + \left. \frac{\partial f_{h,\vec{k}}}{\partial t} \right|_{rel} \\ \left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (\epsilon_{e,k} + \epsilon_{h,k} - \hbar\omega_0) \right] p_{\vec{k}} &= -\frac{i}{2} \Omega_{\vec{k}}(t) (f_{e,\vec{k}} + f_{h,\vec{k}} - 1) + \left. \frac{\partial p_{\vec{k}}}{\partial t} \right|_{rel} \end{aligned} \quad (1.34)$$

Ce sont les équations de Bloch pour les semiconducteurs, où nous avons utilisé la pulsation de Rabi renormalisée<sup>13</sup> :

$$\Omega_{\vec{k}}(t) = \frac{1}{\hbar} d_{\vec{k}} E(t) + \frac{2}{\hbar} \sum_{\vec{q} \neq \vec{k}} V_{|\vec{k}-\vec{q}|} p_{\vec{q}}(t) \quad (1.35)$$

13. Typiquement, pour les expériences qui utilisent des impulsions de 4 nJ, de durée 130 fs, focalisées sur un disque de diamètre 140  $\mu\text{m}$ , le champ électrique est au maximum de  $2.10^7 \text{ V.m}^{-1}$  et la "période" de Rabi serait (si elle avait le temps de se réaliser) de 350 fs au maximum de l'impulsion.

En explicitant les termes de relaxation (ce qui sera fait au chapitre 3), il est possible en théorie d'intégrer les équations de Bloch pour les semiconducteurs. Ceci donne accès non seulement à l'évolution des distributions, mais aussi à l'évolution des polarisations. Leur somme permet de calculer la polarisation totale du matériau :

$$\mathcal{P}(t) = \sum_{\vec{k}} \left( P_{\vec{k}}(t) d_{\vec{k}} + c.c. \right) \quad (1.36)$$

dont la transformée de Fourier est :

$$\mathcal{P}(\omega) = \int dt e^{i(\omega - \omega_0)t} \sum_{\vec{k}} p_{\vec{k}}(t) d_{\vec{k}} + c.c. \quad (1.37)$$

Ce qui permet grâce à (1.23) de calculer à tout instant le spectre d'absorption modifié par l'occupation des états.

Avec cette approche, nous avons pris en compte les effets coulombiens ; ils interviennent dans la renormalisation des énergies (1.33) et dans la renormalisation de la pulsation de Rabi (1.35) (dans ce cas, ils correspondent aux effets excitoniques). Dans le cas des énergies, la signification physique de la renormalisation est simple : elle représente un abaissement des niveaux d'autant plus important qu'ils sont proches (dans l'espace réciproque) d'un niveau occupé.

En ce qui concerne la renormalisation de la pulsation de Rabi, son interprétation est un peu plus compliquée ; tout d'abord il faut se souvenir que la pulsation de Rabi reflète l'intensité du couplage entre l'électron et le champ. Nous pouvons donc voir dans sa renormalisation un renforcement de ce couplage, ce qui se traduit par une augmentation du coefficient d'absorption. Nous allons à présent préciser cela en établissant un lien avec le facteur de Sommerfeld.

### 1.3.3 Remarque : lien avec le facteur de Sommerfeld

Les équations de Bloch pour semiconducteurs (1.34) permettent le calcul du spectre d'absorption en incluant non seulement la saturation due aux porteurs, mais aussi les effets excitoniques. Dans le cas simple d'un nombre de porteurs injectés infime, il est possible d'établir le lien entre la renormalisation de la pulsation de Rabi et le facteur de Sommerfeld [19].

Tout d'abord, nous reprenons l'équation d'évolution de la polarisation (1.32) en prenant  $f_{e,\vec{k}}, f_{h,\vec{k}} = 0$  et nous en effectuons la transformée de Fourier par rapport au temps :

$$\left[ \hbar(\omega + i\delta) - E_g - \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu_h} \right] P_{\vec{k}}(\omega) = - \left[ d_{\vec{k}} \mathcal{E}(\omega) + \sum_{\vec{q} \neq \vec{k}} V_{|\vec{k}-\vec{q}|} P_{\vec{q}}(\omega) \right] \quad (1.38)$$

Ensuite, nous nous plaçons dans l'espace réel et nous faisons l'hypothèse que  $d_{\vec{k}} = d_{cv}$  est indépendant de  $|\vec{k}|$ . Il vient alors :

$$\left[ \hbar(\omega + i\delta) - E_g + \frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2\mu_h} + V(\vec{r}) \right] P(\vec{r}, \omega) = -d_{cv} \mathcal{E}(\omega) \delta(\vec{r}) L^3 \quad (1.39)$$

Une manière de résoudre cette équation est de développer notre inconnue  $P(\vec{r}, \omega)$  sur la base des fonctions d'onde des excitons, qui sont solutions de l'équation de Wannier :

$$P(\vec{r}, \omega) = \sum_{\nu} b_{\nu} \psi_{\nu}(\vec{r}) \quad (1.40)$$

où  $\psi_{\nu}(\vec{r})$  vérifie :

$$-\left[ \frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2\mu_h} + V(\vec{r}) \right] \psi_{\nu}(\vec{r}) = E_{\nu} \psi_{\nu}(\vec{r}) \quad (1.41)$$

Les solutions d'énergie négative correspondent à des états liés discrets. Le premier état discret est responsable du pic excitonique visible sur les spectres d'absorption juste en dessous du bas de bande. Les autres solutions d'énergie positive constituent un continuum. Ce sont ces dernières qui participent au facteur de Sommerfeld. Nous rappelons leur expression :

$$\psi_{k,l,m}(\vec{r}) = \frac{(i2kr)^l}{(2l+1)!} e^{\frac{\pi i \lambda l}{2}} \cdot \sqrt{\frac{2\pi k^2}{\mathcal{R}|\lambda| \operatorname{sh}(\pi|\lambda|)}} \prod_{j=0}^l (j^2 + |\lambda|^2) \cdot e^{-ikr} F(l+1+i|\lambda|; 2l+2; 2ikr) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

$$E_{\nu} = E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu_h} \quad (1.42)$$

où  $F(a; c; z) = 1 + \frac{a}{b.1}z + \frac{a(a+1)}{b(b+1).1.2}z^2 + \dots$ ,  $\lambda = -i \frac{e^2 \mu_h}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r \hbar^2 k}$ ,  $\mathcal{R}$  est le rayon d'une sphère arbitrairement grande pour normaliser la fonction d'onde et les  $Y_{l,m}$  sont les harmoniques sphériques.

En remplaçant  $P(\vec{r}, \omega)$  par son développement (1.40) dans son équation (1.39) et en utilisant l'orthogonalité des  $\psi_{\nu}$ , nous pouvons identifier les coefficients  $b_{\nu}$ . Il vient :

$$P(\vec{r}, \omega) = - \sum_{\nu} \mathcal{E}(\omega) \frac{d_{cv} \psi_{\nu}^*(\vec{r} = \vec{0})}{\hbar(\omega + i\delta) - E_g - E_{\nu}} \psi_{\nu}(\vec{r}) \quad (1.43)$$

Nous retournons maintenant dans l'espace réciproque en remplaçant  $\psi_{\nu}(\vec{r})$  par sa transformée de Fourier :  $\frac{1}{L^3} \int d^3\vec{r} \psi_{\nu}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$ . La polarisation totale s'obtient en sommant sur  $\vec{k}$  comme en (1.36). En utilisant l'identité :  $\sum_{\vec{k}} \int d^3\vec{r} \psi_{\nu}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} = 2L^3 \psi_{\nu}(\vec{0})$ , nous avons :

$$\mathcal{P}(\omega) = -2 \sum_{\nu} |d_{\vec{k}}|^2 |\psi_{\nu}(\vec{0})|^2 \mathcal{E}(\omega) \left[ \frac{1}{\hbar(\omega + i\delta) - E_g - E_{\nu}} - \frac{1}{\hbar(\omega + i\delta) + E_g + E_{\nu}} \right] \quad (1.44)$$

En fait, seuls les  $\psi_{k,\pm 0,m=0}$  (non nuls en  $\vec{r} = \vec{0}$ ) contribuent à la somme, ce qui facilite son calcul :

$$\mathcal{P}(\omega) = -\frac{|d_{cv}|^2}{\pi a_0^3} \mathcal{E}(\omega) \int_0^\infty dx \frac{x e^{\pi/x}}{\text{sh}(\pi/x)} \frac{1}{\hbar(\omega + i\delta) - E_g - R^* x^2} \quad (1.45)$$

où  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{e^2\mu_h}$  est le rayon de Bohr de l'exciton,  $R^* = \frac{\hbar^2}{2\mu_h a_0^2}$  son Rydberg et  $x = \sqrt{E_k/R^*}$ .

L'intégrale se calcule en utilisant l'identité de Dirac<sup>14</sup> autour du pôle  $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar\omega - E_g}{R^*}}$ . Seule la partie imaginaire nous intéresse pour le coefficient d'absorption, il vient donc :

$$\text{Im} \left[ \frac{\mathcal{P}(\omega)}{\mathcal{E}(\omega)} \right] = \frac{|d_k|^2}{a_0^3} \frac{1}{2R^*} \frac{\exp\left(\pi/\sqrt{\frac{\hbar\omega - E_g}{R^*}}\right)}{\text{sh}\left(\pi/\sqrt{\frac{\hbar\omega - E_g}{R^*}}\right)} \quad (1.46)$$

La formule (1.23) permet de terminer le calcul du coefficient d'absorption. Nous avons ainsi retrouvé à partir des équations de Bloch pour semiconducteurs la formule d'Elliott (1.19) qui inclut le facteur de Sommerfeld.

## 1.4 Conclusion

Ce chapitre avait pour but de rappeler quelques propriétés des semiconducteurs qui cristallisent dans la structure de la blende et en particulier de l'arséniure de gallium. Bien loin d'avoir cherché à en établir un catalogue fourni, nous nous sommes attachés à étudier avec suffisamment de détail les quelques notions qui seront indispensables dans la suite. Nous aurons en effet à les utiliser d'une part pour justifier la validité de notre méthode de mesure et d'autre part lors de l'interprétation des résultats.

Notre méthode repose sur une particularité de la structure de bande de GaAs : le fort couplage spin-orbite sépare suffisamment la bande "so" des deux autres bandes de valence pour autoriser la méthode pompe-sonde non-dégénérée qui sera décrite au prochain chapitre. Quelques raisonnements de théorie des groupes ont permis de déterminer les expressions des fonctions d'onde au centre de la zone de Brillouin et le modèle de Kane en a donné les expressions à proximité.

14. L'identité de Dirac s'écrit :  $\lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{\omega - i\delta} = Pf \frac{1}{\omega} + i\pi\delta(\omega)$ , où  $Pf$  est la partie finie. Ensuite, nous utilisons le fait que  $\int_{-\infty}^{\infty} dx g(x) \delta(f(x) - f(x_0)) = \frac{g(x_0)}{f'(x_0)}$ .

Ensuite, la connaissance des fonctions d'onde a permis de calculer le coefficient d'absorption. Nous avons vu qu'un modèle simpliste de systèmes à deux niveaux sans interaction s'avère insuffisant et que la prise en compte des effets coulombiens était indispensable; l'augmentation de l'absorption due au facteur de Sommerfeld est en effet du même ordre de grandeur que le coefficient d'absorption linéaire. Le recours aux équations de Bloch pour semiconducteurs qui incluent ces effets coulombiens ainsi que la description des polarisations va se révéler utile pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

# Chapitre 2

## La mesure expérimentale de la relaxation des électrons

*C'est à la fin des années 70, grâce aux progrès des lasers à impulsions courtes, qu'ont eu lieu les premières expériences permettant de suivre dans le temps l'évolution d'une distribution d'électrons hors d'équilibre.*

*Dans ce chapitre, nous allons commencer par un aperçu des méthodes utilisées, en insistant sur leurs points forts et leurs points faibles. Puis, nous en arriverons à celle retenue pour cette thèse dont l'avantage principal est de fournir un signal pratiquement proportionnel à la distribution des électrons et surtout indépendant de la distribution des trous. Des résultats viendront l'illustrer, même s'il faudra attendre le troisième chapitre pour en trouver une interprétation plus approfondie.*

### 2.1 Les méthodes employées pour suivre la relaxation

Parmi les expériences portant sur la relaxation des électrons réalisées ces vingt dernières années, il est possible de dégager quatre méthodes principales. Toutes visent à déterminer à un instant donné la fonction de distribution, soit à partir de la saturation d'absorption, soit à partir du signal de luminescence.

### 2.1.1 La méthode pompe-sonde dégénérée

C'est la technique la plus ancienne [20], mais elle a pu bénéficier de l'avancée des lasers à impulsions courtes pour se développer [21, 22, 23, 24, 25]. C'est encore aujourd'hui la plus courante [26, 27]. Son principe repose sur la saturation de l'absorption de l'impulsion sonde par la présence des porteurs photoexcités par la pompe. Elle est dite "dégénérée", car la pompe et la sonde ont à peu près la même longueur d'onde (même si la sonde est parfois beaucoup plus large spectralement).

Plus précisément, l'impulsion pompe injecte en un temps très court des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction, créant ainsi une distribution de trous  $f_h$  et d'électrons  $f_e$  hors d'équilibre. Après un délais fixé, l'impulsion sonde arrive, mais son coefficient d'absorption est diminué par la présence des porteurs précédemment injectés. D'après (1.17) et en supposant  $f_e$  et  $f_h$  isotropes, nous avons<sup>1</sup> :

$$\alpha_{avec\ pompe}(\omega) = \alpha_0(\omega) (1 - f_h - f_e) \quad (2.1)$$

Afin d'obtenir un signal proportionnel aux fonctions de distributions, il est judicieux de retrancher ce signal à l'absorption de la sonde non perturbée par la pompe ( $f_e, f_h = 0$ ) :

$$-\Delta\alpha(\omega) = \alpha_{sans\ pompe}(\omega) - \alpha_{avec\ pompe}(\omega) = \alpha_0(\omega) (f_h + f_e) \quad (2.2)$$

Nous voyons ainsi que l'absorption différentielle est proportionnelle à la somme des fonctions de distributions des électrons et des trous. Comme l'impulsion sonde est choisie courte temporellement et large spectralement, ce spectre correspond bien à un "cliché" de la distribution des porteurs à un instant donné.

En faisant varier le délai entre l'arrivée des deux impulsions, il est possible de reconstituer toute l'évolution des distributions depuis le début de l'injection jusqu'au retour à l'équilibre thermique, voire jusqu'à la recombinaison des paires électron-trou.

Cependant, le principal inconvénient de cette méthode apparaît clairement dans l'équation (2.2) : il n'est pas possible de suivre indépendamment l'évolution des distributions des trous et des électrons.

En outre, il y a en réalité deux bandes de valence ( $hh$  et  $lh$ ). L'impulsion pompe va donc créer une double distribution de porteurs, et de la même façon, l'impulsion sonde va tester la

---

1. Nous laissons de côté les effets coulombiens qui n'apportent rien à la compréhension du principe.

saturation des états à partir de ces deux bandes. Cela a pour conséquence un dédoublement du spectre d'absorption différentielle, comme le montre la figure (2.1). En particulier, il y a trois pics correspondant à la double injection initiale [28].

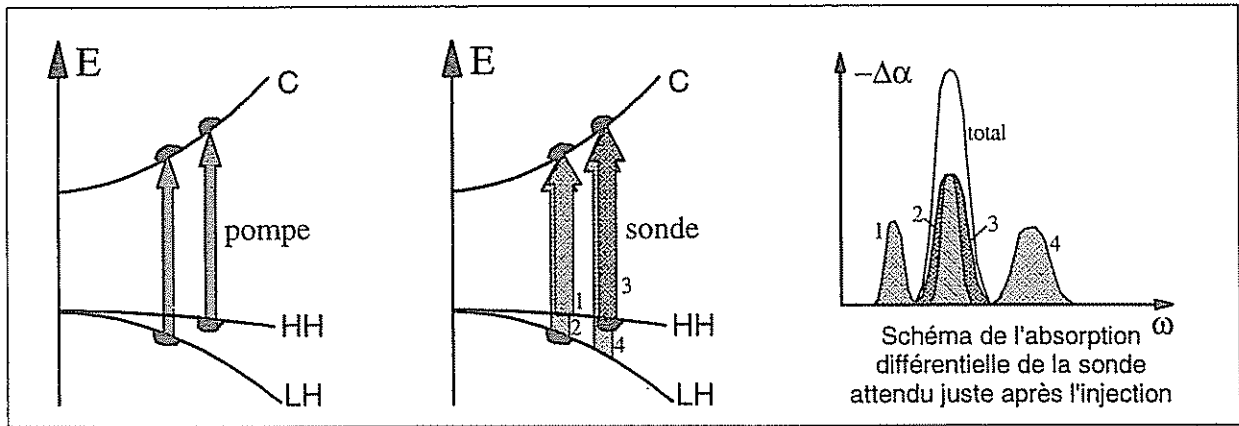


FIG. 2.1 – Principe de la méthode pompe-sonde dégénérée

L'avantage de cette technique provient du fait qu'il est techniquement assez facile d'obtenir deux impulsions pompe et sonde dégénérées : un seul oscillateur femtoseconde peut suffire et en particulier, il est inutile d'amplifier les impulsions, ce qui obligerait à abaisser le taux de répétition. Les expériences peuvent donc être réalisées avec une cadence d'environ 100 MHz, ce qui permet de sonder des densités de porteurs très faibles (jusqu'à environ  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [27]).

### 2.1.2 La luminescence résolue en temps

Cette méthode est basée sur la recombinaison d'une faible partie des paires électron-trou pendant la relaxation (Cf. figure 2.2). Le signal de luminescence est donc proportionnel au produit  $f_e \times f_h$ . Pour le résoudre temporellement, il est recueilli soit par une caméra à balayage de fente (streak-camera), soit par un dispositif de "conversion vers le haut" (c'est-à-dire qu'il est focalisé dans un cristal non-linéaire avec une impulsion de référence dont on fait varier le délai. On détecte le signal à la fréquence somme qui est proportionnel à la luminescence pour le délai donné).

Dès ses débuts en 1980 [29, 30, 31, 32], la méthode a apporté des informations sur la relaxation complémentaires à celles obtenues par la méthode pompe-sonde. En effet, le signal effectue en quelque sorte un "et logique" sur la présence des deux types de porteurs, contrairement au "ou" du signal de saturation d'absorption. Ainsi en 1990, il a pu être montré [33] que



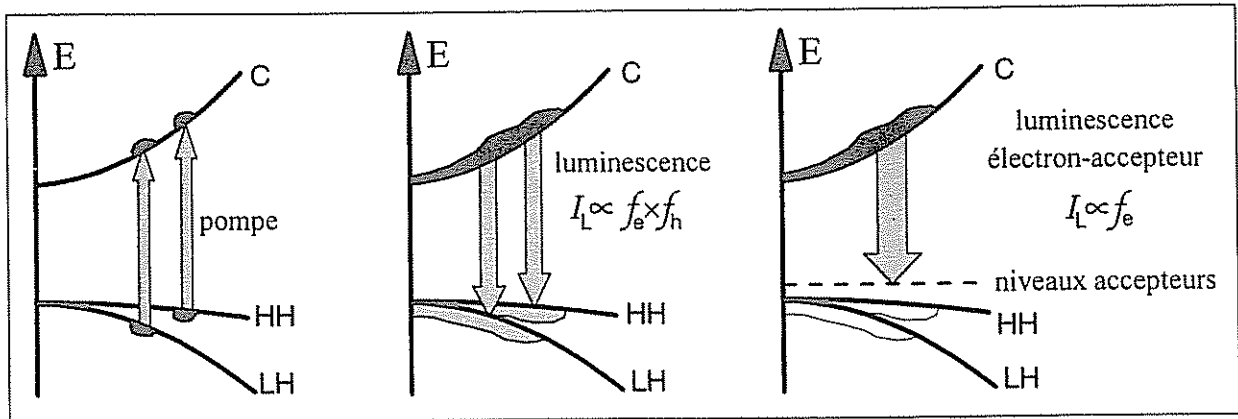


FIG. 2.2 – Principe de la mesure par photoluminescence résolue en temps.

les distributions des deux types de particules étaient complètement redistribuées et avaient atteint le bas de bande dès les cent premières femtosecondes.

L'inconvénient majeur est, comme précédemment, que le signal mélange les distributions des électrons et des trous, et qu'il ne permet pas de suivre séparément leur évolution. En outre le problème du dédoublement du spectre dû à la dégénérescence des bandes de trous subsiste. Et la faiblesse du signal ne permet pas d'étudier des densités de porteurs très faibles (elles doivent être au moins de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).

### 2.1.3 La luminescence résolue en temps sur sites accepteurs

Cette technique fonctionne comme la précédente, mais l'échantillon étudié est suffisamment dopé pour qu'en plus de la luminescence habituelle, une luminescence supplémentaire issue de la recombinaison des électrons sur les sites accepteurs soit détectable (*Cf.* figure 2.2).

L'avantage important est que les trous n'interviennent pas dans le signal de luminescence ; il est donc approximativement proportionnel à  $f_e$ . De plus, l'intensité du signal est suffisamment grande pour permettre l'étude des densités très faibles (jusqu'à  $4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  [34, 35] dans le matériau massif, et récemment, B. Deveaud *et al.* ont pu descendre en dessous de  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  dans les puits quantiques [36]).

Le défaut inhérent est que le dopage nécessaire modifie considérablement le rythme de la relaxation [35], comme nous le verrons dans la section 4.3. Cette technique n'est donc pas adaptée pour l'étude des matériaux intrinsèques.

### 2.1.4 Quelques remarques

#### D'autres méthodes

Si les méthodes résolues en temps se sont aujourd'hui généralisées pour étudier la relaxation, il faut cependant préciser que ce ne sont ni les seules ni les premières. Des mesures indirectes intégrant dans le temps un signal de saturation d'absorption [37] ou de luminescence [38, 39] étaient déjà apparues au début des années soixante-dix.

Une autre méthode proposée en 1985 [40] consiste en la mesure de la redistribution des porteurs par corrélation dans le temps de deux impulsions de même intensité : la modification de la transmission lorsque le délai est proche de zéro est d'autant plus grande que les électrons restent longtemps hors-équilibre. Cette technique est donc utile pour tirer des conclusions pour des délais inférieurs à la durée des impulsions.

Signalons aussi que la relaxation a été étudiée par des approches fondamentalement différentes : les microondes [41], les THz et par écho de photons [42].

#### Une méthode pompe-sonde pour mesurer le réchauffement des trous

Il est possible d'utiliser la méthode pompe-sonde pour suivre sélectivement le réchauffement des trous sans que le signal soit perturbé par la présence des électrons (*Cf.* F. Vallée *et al.* [43, 44, 45, 46]). Le principe est d'injecter une distribution froide de porteurs en bas de bande et de regarder comment elle se réchauffe jusqu'à la température ambiante. La mesure est réalisée avec une méthode pompe-sonde classique, mais comme les trous occupent rapidement des états de grands vecteurs d'onde contrairement aux électrons, l'absorption différentielle dans ces états est essentiellement proportionnelle à la distribution des trous seulement. Vers le bas de bande, en revanche, l'absorption de la sonde est aussi saturée par les électrons, c'est pourquoi il n'est pas possible de voir sélectivement les trous au moment de leur injection.

#### L'apport du LOA

Enfin, il convient de souligner le rôle important qu'a joué le Laboratoire d'Optique Appliquée dans ce domaine. Les premières expériences remontent à 1982 et portaient sur la relaxation d'un plasma dense dans du CuCl [47]. Peu après, en 1984, il a été démontré l'extrême rapidité de la redistribution angulaire des populations initiales [48]. En 1986 ont été effectuées des mesures de relaxation dans des puits quantiques [49]. Ensuite, la thèse de J. P.

Foing [28] a beaucoup contribué à la compréhension des spectres d'absorption différentielle. Et enfin, la mise au point de la technique pompe-sonde non dégénérée en 1995 a permis de suivre sélectivement l'évolution des électrons. C'est elle que nous avons retenue, améliorée du point de vue de la stabilité et de la sensibilité, et que nous allons décrire maintenant.

## 2.2 Notre méthode pompe-sonde non dégénérée

L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de suivre sélectivement l'évolution de la distribution des électrons, sans observer du même coup la relaxation des trous [50, 51, 52]. Son principe est proche de celui de la méthode pompe-sonde dégénérée. Comme précédemment, l'impulsion pompe excite en un temps très court des paires électron-trou, mais ici, l'impulsion sonde est accordée sur la transition entre la bande "so" qui est suffisamment découplée ( $\Delta_{so}=340$  meV pour GaAs) pour être vide de trous, et la bande de conduction<sup>2</sup>. Son absorption n'est donc saturée que par l'occupation des états de la bande de conduction (Voir figure 2.3) et son absorption différentielle est proportionnelle<sup>3</sup> à  $f_e$  :

$$-\Delta\alpha(\omega) = \alpha_{so,0}(\omega) f_e \quad (2.3)$$

Il y a aussi d'autres avantages. Comme nous le verrons dans le troisième chapitre, l'utilisation de deux faisceaux de longueurs d'onde bien séparées permet de ne pas rajouter au signal les effets de réseau induit par les interférences entre la pompe et la sonde. Ensuite, il faut remarquer que la distribution des électrons a pu être isolée sans recours à un dopage contrairement au cas de la mesure par luminescence électron-accepteur. Cela évite de perturber la relaxation. Enfin, comme le montrait la figure (1.5), le sondage à partir de la bande "so" est isotrope, c'est-à-dire que le signal est sensible à tous les électrons indépendamment de la direction de leur vecteur d'onde.

La principale difficulté technique consiste à fabriquer deux impulsions synchronisées et de longueurs d'ondes bien différentes. Cela nécessite un appareillage complexe, d'autant plus

---

2. Feldmann & al. avaient en fait déjà utilisé la bande "so" pour suivre sélectivement le transfert inter-vallées des électrons dans les superréseaux [53]. Mais ici, elle est utilisée pour suivre l'évolution de la distribution des électrons dans son ensemble, avec une sonde comprimée sur une large plage spectrale.

3. Toujours dans l'approximation où on néglige les effets coulombiens.

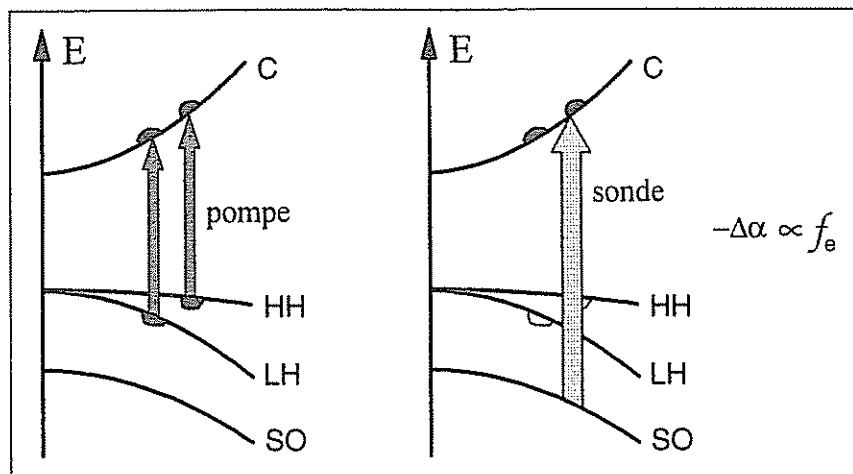


FIG. 2.3 – Principe de la méthode pompe-sonde non dégénérée

que le signal issu de la transition “so-c” étant plus faible que dans la configuration dégénérée (Cf. fig. 1.6), il faut une source d’impulsions très stable et un détecteur permettant un bon rapport signal/bruit. Ceci explique que la méthode soit récente et encore peu diffusée. Nous allons à présent décrire cet appareillage.

## 2.3 Le montage expérimental

Le montage peut-être décomposé en quatre grands ensembles comme le montre la figure (2.4) : une source laser femtoseconde fournissant le faisceau pompe et le faisceau sonde, un certain nombre d’éléments mettant en forme les impulsions, un cryostat maintenant l’échantillon à 15K et un détecteur mesurant simultanément tout le spectre du faisceau sonde. Il faut ajouter aussi un ordinateur qui gère l’acquisition des spectres. Nous allons maintenant regarder chacun de ces ensembles plus en détail.

### 2.3.1 La source laser

La source se compose essentiellement d’un oscillateur Titane:Saphir suivi d’un amplificateur régénératif. Tous deux sont pompés par un laser à argon INNOVA 200 modifié pour fournir 23 W. Les trois appareils sont de fabrication commerciale COHERENT et leur principale

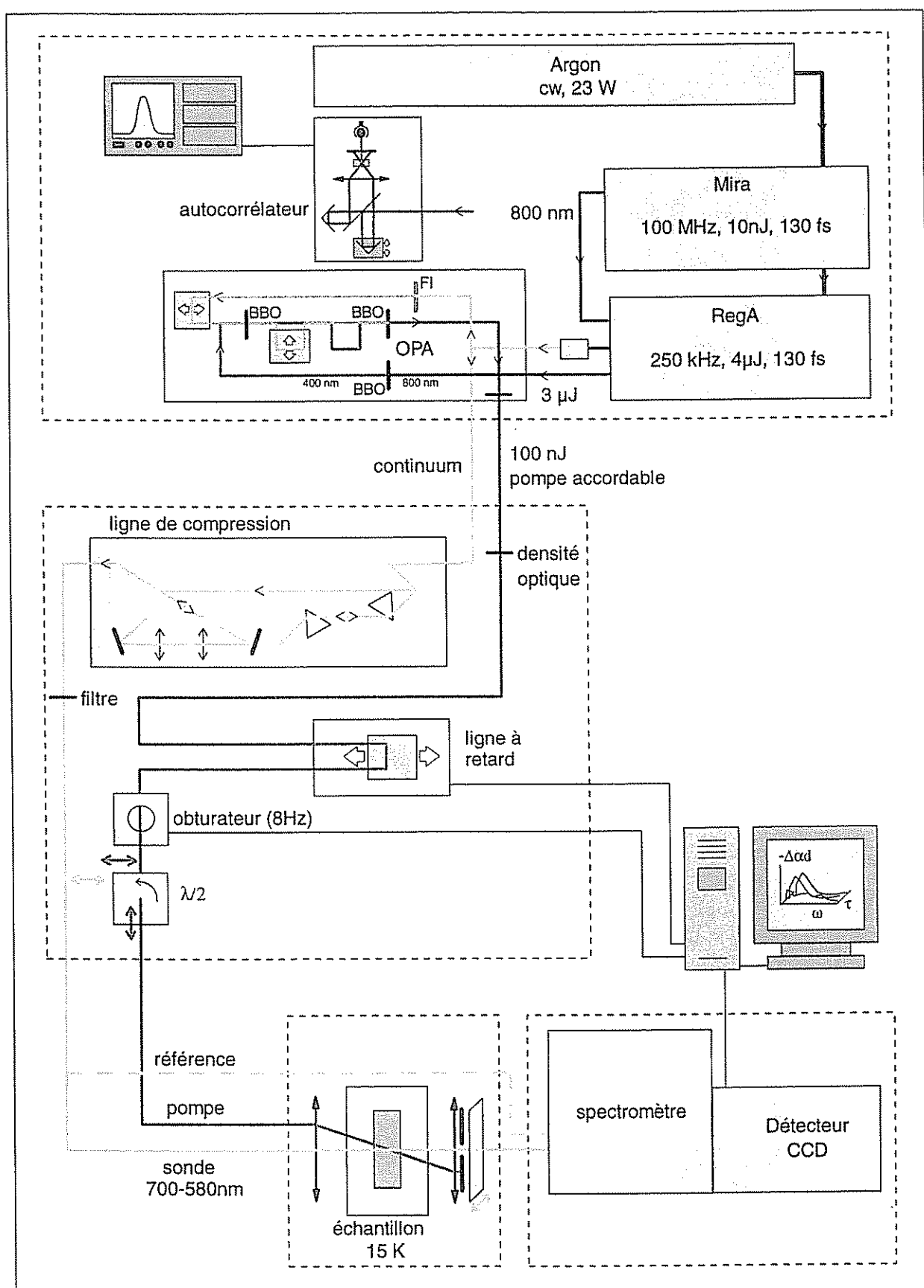


FIG. 2.4 - Vue d'ensemble du montage expérimental

qualité est leur grande stabilité.

L'oscillateur Titane:Saphir MIRA 900 fournit des impulsions d'énergie 10 nJ et de durée 100 fs à la cadence de 76 MHz. Il est pompé en prélevant 8 W sur les 23 W issus du laser à argon.

L'amplificateur régénératif REGA 9000 est une cavité laser où sont injectées les impulsions de l'oscillateur. Mais il effectue une sélection sur les impulsions grâce à un extracteur (un cristal acousto-optique) ce qui abaisse le taux de répétition à 250 kHz. L'impulsion sélectionnée effectue vingt à trente aller-retours dans la cavité. Elle est amplifiée dans un cristal de Titane:Saphir pompé par les 14-15 W restants du laser à argon. Elle traverse aussi un autre cristal acousto-optique qui sert de modulateur de facteur de qualité ("Q-switch") et qui a permis d'accumuler de l'inversion de population avant l'injection en empêchant la cavité de laser. En outre, ce modulateur étant épais et en  $\text{TeO}_2$ , il étire l'impulsion à plus de 20 ps (suivant le nombre de passages), ce qui évite d'endommager les cristaux. Enfin, l'impulsion est éjectée de la cavité par l'extracteur et est ensuite recomprimée dans un compresseur à réseau (de configuration repliée et constitué d'un réseau et d'une lentille de focalisation). Elle ressort avec une durée d'environ 130 fs et a alors une énergie de 4  $\mu\text{J}$  [54].

Le système est optimisé pour fonctionner vers 800 nm, ce qui correspond au maximum de la courbe de gain du cristal Ti:Saphir. Cependant il est possible d'en tirer une puissance suffisante pour nos expériences jusqu'à environ 760 nm. A cette longueur d'onde, l'énergie par impulsion à la sortie du REGA n'est plus que d'environ 2  $\mu\text{J}$ .

Dès sa sortie de l'amplificateur, le faisceau est séparé en deux, de façon à envoyer des impulsions de 1  $\mu\text{J}$  dans un générateur de continuum spectral pour constituer la sonde. Le principe de ce dispositif est de focaliser les impulsions dans une lame de saphir, ce qui génère de nouvelles longueurs d'onde par automodulation de phase [55]. Vues nos durées d'impulsion, le seuil se situe vers 0.6  $\mu\text{J}$ ; il faut aussi veiller à ne pas dépasser le seuil de la filamentation (environ 2  $\mu\text{J}$ ) ce qui détériorerait le profil spatial du faisceau.

L'autre partie du faisceau de sortie du REGA constitue directement la pompe pour les expériences ne dépassant pas la zone d'accordabilité du laser.

Cependant pour certaines expériences nous avons besoin de photons de plus haute énergie. A cet effet nous envoyons les faisceaux dans un amplificateur paramétrique optique (OPA) à deux étages successifs, développé au laboratoire d'après un montage de M. K. Reed & *al.* [56]. Il permet de choisir une longueur d'onde dans le continuum (typ. de 760 nm à moins

de 500 nm) avec un filtre interférentiel (FI) et de l'amplifier suffisamment pour pouvoir être utilisée comme faisceau pompe. L'amplification se fait par conversion de fréquence dans un cristal de BBO de type I entre l'impulsion de longueur d'onde sélectionnée qui est peu intense et une pompe à 400 nm issue du doublage de fréquence des impulsions sorties du REGA (également dans du BBO de type I). Le rendement est amélioré en renouvelant l'amplification dans un deuxième étage identique. En plus du signal sélectionné amplifié, un autre signal est produit par la même occasion, appelé "idler", de fréquence complémentaire par rapport au 400 nm ( $\omega_{400} = \omega_{pompe} + \omega_{idler}$ ) : il est donc plus loin dans l'infrarouge et n'est pas absorbé par l'échantillon. En revanche, il faut filtrer le 400 nm résiduel qui injecterait des porteurs.

Afin de contrôler la durée des impulsions, il est possible d'envoyer la sortie du MIRA, du REGA ou de l'OPA dans un autocorrélateur.

### 2.3.2 La mise en forme des impulsions

#### Le continuum

Le continuum juste après sa création ne saurait constituer une sonde appropriée pour nos expériences. D'une part, il est inutilement large et la plupart de ses photons ont l'énergie de l'impulsion d'origine. Il doit donc être filtré. D'autre part, toutes les fréquences qui le composent ne sont pas créées simultanément et sont de plus décalées dans le temps à cause de la dispersion de vitesse de groupe dans les milieux matériels traversés (l'indice dépend de la fréquence). Or il est fondamental pour l'interprétation des résultats que toutes ces composantes spectrales arrivent simultanément sur l'échantillon. La dérive de fréquence de la phase du champ doit donc être compensée dans une ligne de compression. Avant d'en voir le principe, il est utile de faire un rappel sur la propagation d'une impulsion brève dans un milieu matériel.

Soit une impulsion dont le champ complexe s'écrit dans l'espace des fréquences :

$$\mathcal{E}(z, \omega) = \mathcal{E}(0, \omega) e^{ik(\omega)z} \quad (2.4)$$

où  $\mathcal{E}(0, \omega)$  est la composante à  $\omega$  du champ à l'entrée du matériau, et  $\Phi = k(\omega)z$  la phase qu'elle a gagnée après s'être propagée sur une épaisseur  $z$ .

Dans un milieu matériel, l'indice  $n$  dépend de la fréquence. Le vecteur d'onde qui est relié à l'indice par  $k(\omega) = n(\omega)\omega/c$  peut être développé en série de Taylor autour de la fréquence

porteuse  $\omega_0$ , de même que la phase :

$$\begin{aligned}
 \Phi(\omega) = k(\omega)z &= k(\omega_0)z + (\omega - \omega_0) \left( \frac{\partial k}{\partial \omega} \right)_{\omega_0} z + \frac{1}{2}(\omega - \omega_0)^2 \left( \frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2} \right)_{\omega_0} z + \dots \quad (2.5) \\
 &= k_0 z + (\omega - \omega_0) k'_0 z + \frac{1}{2}(\omega - \omega_0)^2 k''_0 z + \dots \\
 &= \Phi_0 + (\omega - \omega_0) \Phi'_0 + \frac{1}{2}(\omega - \omega_0)^2 \Phi''_0 + \dots
 \end{aligned}$$

Le terme d'ordre 0 correspond à la propagation de la porteuse  $\omega_0$  dont la vitesse de phase est  $v_\Phi = \omega_0/k_0$ .

Lorsque  $k''_0$  est négligeable, la vitesse de groupe est  $v_g = \partial\omega/\partial k = 1/k'_0$ . Prendre  $k''_0 \neq 0$  revient donc à considérer que  $v_g$  dépend de  $\omega$ , c'est-à-dire que toutes les composantes ne se propagent pas à la même vitesse. C'est ce terme et les suivants dans le développement qui caractérisent la dispersion de vitesse de groupe. Dans les milieux matériels qui composent les optiques, les  $\Phi''_0$  et  $\Phi'''_0$  sont toujours positifs. Le rôle de la ligne de compression est donc de créer un  $\Phi''_0$  et un  $\Phi'''_0$  négatifs pour les compenser.

La ligne de compression se compose d'une ligne de prismes et d'une ligne de réseaux. Le principe est de compenser la dispersion de vitesse de groupe en séparant spatialement les différentes composantes spectrales de façon à leur faire parcourir des trajets de longueur différente. Lorsqu'elles sont recombinaées à la sortie, le retard accumulé par chacune d'elles a ainsi modifié la phase de l'onde. En particulier, il est possible d'"aplatir" la dérivée de la phase sur une certaine plage de fréquences lorsque l'onde arrive sur l'échantillon, c'est-à-dire d'annuler le  $\Phi''_0$  et le  $\Phi'''_0$ . Voyons à présent quantitativement l'effet de ces deux lignes et la façon de les régler.

**La ligne de prismes** est composée de deux prismes (voir figure 2.5). Le premier disperse les différentes fréquences et le deuxième recollimate le faisceau. Pour cela, sa face d'entrée est parallèle à la face de sortie du premier prisme. Les prismes sont traversés par la fréquence centrale à l'angle de Brewster (pour éviter les réflexions) qui correspond aussi dans notre cas au minimum de déviation (pour que toutes les composantes du spectre ressortent du deuxième prisme le plus parallèlement possible). Pour corriger le chromatisme latéral, un double passage est effectué et le faisceau est recombinaé à la sortie du deuxième passage dans le premier prisme.

Les prismes sont montés sur un rail et sur une platine micrométrique de façon à modifier facilement et indépendamment la longueur entre les prismes  $L_p$  et l'épaisseur totale de verre traversée  $e_p$ . Pour calculer la modification des deuxième et troisième ordres de la phase due



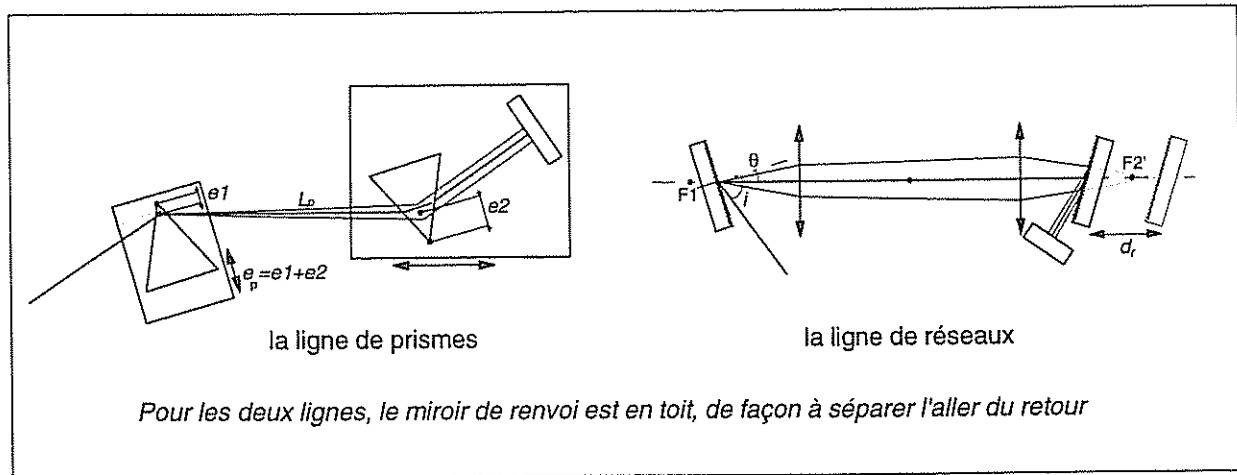


FIG. 2.5 – Les lignes de compression du faisceau sonde

à ce montage, il faut commencer par connaître l'indice de réfraction du verre F2 des prismes au voisinage de la longueur d'onde centrale  $\lambda_0 = 632.8 \text{ nm} = 1.959 \text{ eV}$  (les alignements ont été faits avec un laser He-Ne qui est aussi au centre de l'impulsion sonde). Le développement se calcule avec les valeurs de l'indice données dans les catalogues SCHOTT et MELLES-GRIOT :

$$n(\lambda) = \underbrace{1.61656}_{n_0} - \underbrace{6.859710^{-2}}_{n'_0}(\lambda - \lambda_0) + \frac{1}{2} \underbrace{0.33286}_{n''_0}(\lambda - \lambda_0)^2 + \frac{1}{6} \underbrace{(-2.3970)}_{n'''_0}(\lambda - \lambda_0)^3 + \dots$$

Ceci permet ensuite de calculer les  $\Phi_p''$  et  $\Phi_p'''$  :

$$\Phi_p'' = 5489e_p - 168.7L_p \quad (2.6)$$

$$\Phi_p''' = 3127e_p - 373.9L_p$$

où  $L_p$  et  $e_p$  sont en cm,  $\Phi_p''$  en  $\text{fs}^2$  et  $\Phi_p'''$  en  $\text{fs}^3$ .

On pourrait penser qu'il est possible d'aplatir la dérivée de la phase en jouant uniquement sur ces deux paramètres. Mais en pratique il n'en est rien, car les valeurs de  $L_p$  ou  $e_p$  devraient être négatives pour compenser la dispersion due à la traversée des optiques. Ceci justifie l'emploi de la ligne de réseaux, dont voici le principe :

**La ligne de réseaux** est composée de deux réseaux de diffraction, pratiquement image l'un de l'autre par un système afocal (voir figure 2.5) : une vis micrométrique permet de décaler le deuxième réseau d'une distance  $d_r$  de l'image du premier tout en restant parallèle. Le premier réseau disperse les différentes fréquences et le deuxième les recollimate. Un double passage permet de superposer les composantes spectrales du faisceau à la sortie de la ligne.

Avec notre montage de ligne à réseaux, il n'y a qu'un seul paramètre ajustable pour modifier la phase ; ceci explique qu'elle n'est pas suffisante pour corriger à la fois les deuxième et troisième ordres. Le paramètre en question est la distance  $d_r$  (l'angle d'incidence est fixé). Elle est variée en déplaçant le deuxième réseau et son miroir de renvoi avec une platine micrométrique suivant l'axe de l'afocal.  $d_r$  peut être positive ou négative suivant que le deuxième réseau est derrière ou devant l'image du premier, ce qui permet notamment de corriger la dispersion induite par la traversée des optiques (qui est toujours positive), comme le montrent les formules suivantes :

$$\begin{aligned}\Phi_r'' &= -\frac{\lambda_0^3}{\pi c^2 d^2 \cos^2 \theta} d_r = -3492 d_r \\ \Phi_r''' &= -\frac{3}{\omega_0} \Phi_r'' \left[ 1 + \frac{\lambda_0 \sin \theta}{d \cos^2 \theta} \right] = 3915 d_r\end{aligned}\quad (2.7)$$

où  $d = 1.667 \mu\text{m}$  est le pas des réseaux,  $\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$  la longueur d'onde centrale,  $\theta = 16^\circ$  l'angle de diffraction d'ordre -1 et  $d_r$  est en cm.

Pour régler la ligne de compression, il faut procéder à une corrélation croisée entre le continuum et la sortie du REGA qui sert de référence : l'échantillon est remplacé par un cristal non-linéaire, du KDP d'épaisseur  $50 \mu\text{m}$  et on effectue un balayage du délai  $\tau$  entre les deux impulsions. Comme le spectre de la référence est bien plus étroit que celui du continuum, le spectre du signal somme reflète la partie du continuum qui arrive au même moment que la référence (dans les limites de l'accord de phase qui ne peut être parfaitement homogène pour toutes les longueurs d'onde). Lorsque le continuum est bien comprimé, toutes ses composantes doivent être synchronisées.

Le signal de corrélation croisée donne ainsi une nappe  $I(\omega, \tau)$ , comme le montre la figure 2.6 pour une impulsion déjà bien comprimée. Ensuite, il faut calculer la dérivée de la phase, ce qui peut se faire par deux méthodes : pour chaque fréquence  $\omega_0$  on repère les délais correspondants au maximum de la courbe  $I(\omega = \omega_0, \tau)$  et à son barycentre<sup>4</sup>, ce qui donne les deux courbes du bas de la fig. 2.6. Ces deux estimations du glissement en fréquence doivent donner le même résultat. Toutefois, la méthode du barycentre est en principe plus précise, car elle permet de moyennner le bruit. Idéalement, si le continuum est bien comprimé, les composantes spectrales du signal somme doivent être maximales pour un même délai. Si ce n'est pas le cas, il faut

4. En réalité, c'est l'opposé de la dérivée de la phase qui est obtenu, car en pratique la ligne-à-retard est sur le trajet de la référence.

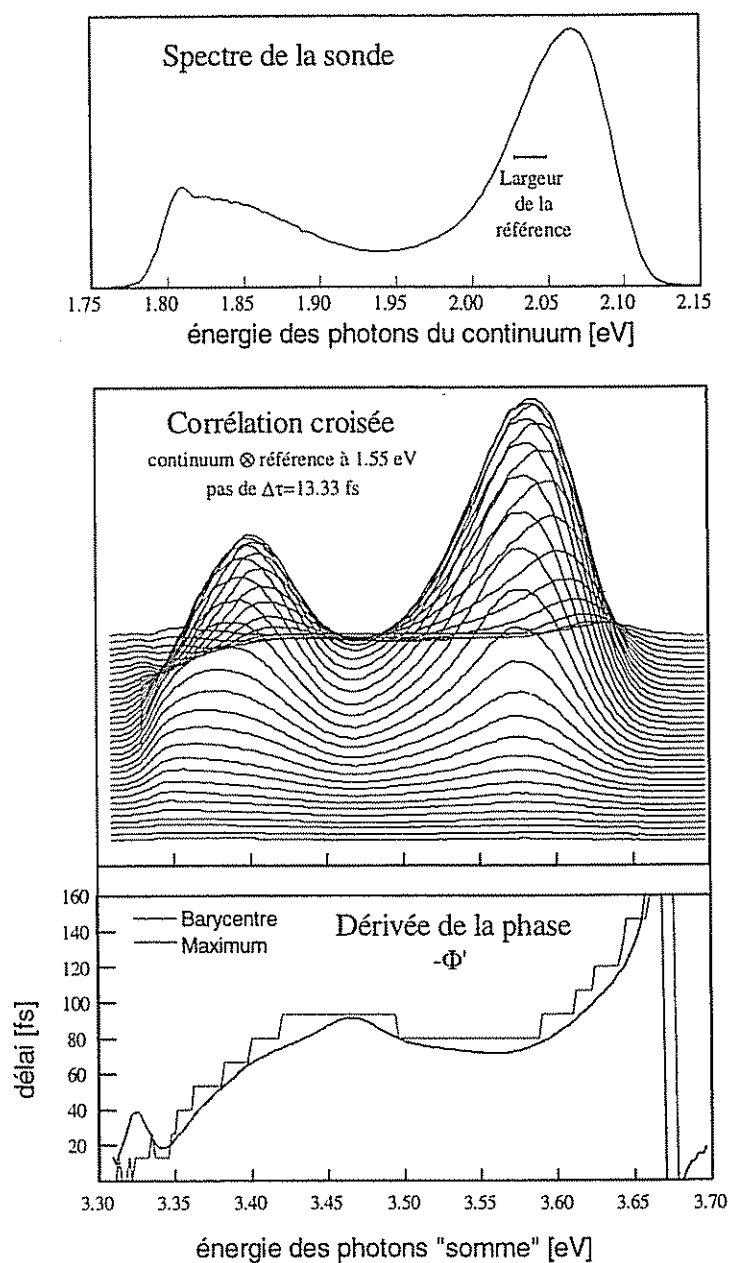


FIG. 2.6 – Corrélation croisée de l'impulsion sonde comprimée avec une référence à 1.55 eV

modifier  $e_p$ ,  $L_p$  et  $d_r$ . Une analyse des formules (2.6) et (2.7) permet de déterminer le sens de cette modification (à  $e_p$  constant); elle est résumée dans le tableau 2.7.



$\Phi''$	$\Phi'' > 0$	$\Phi'' < 0$
$\Phi'''$		
$\Phi''' > 0$	augmenter $L_p$	diminuer $L_r$
$\Phi''' < 0$	augmenter $L_r$	diminuer $L_p$

FIG. 2.7 – Tableau récapitulatif des procédures de compression.

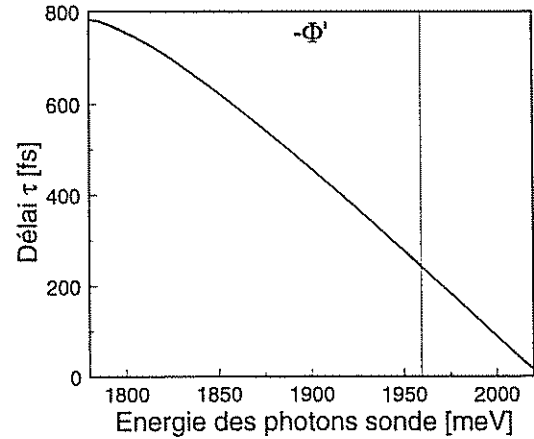


FIG. 2.8 – Dérivée de la phase de l'impulsion sonde non comprimée.

En pratique, notre ligne permet de réduire la dérive de fréquence à une quinzaine de femtosecondes sur plus de 200 meV. Au delà, la phase diverge assez rapidement, mais cela n'est pas gênant car cela concerne les limites du spectre de la sonde, c'est-à-dire une zone où nous ne chercherons pas à observer un signal dans nos expériences.

En plus de la durée due à la dérive de fréquence, il faut tenir compte de la durée imposée par les propriétés des transformées de Fourier ( $\Delta\omega \cdot \Delta t > \frac{1}{2}$ ), le spectre n'étant pas infiniment large. Typiquement, dans nos expériences, l'impulsion sonde a une durée totale de 30 fs à mi-hauteur.

Pour terminer la mise en forme de l'impulsion sonde, nous devons encore couper les composantes spectrales qui risqueraient de perturber l'échantillon inutilement et essayer d'aplatir le spectre qui serait sinon fortement décroissant. A cet effet, nous plaçons deux filtres SCHOTT BG18 (qui réduit les composantes spectrales autour de 800 nm) et OG590 (qui coupe les longueurs d'onde au dessus de 590 nm) sur le trajet du faisceau sonde. La longueur d'onde fondamentale (800 nm) est complètement coupée par un cache placé dans le plan de Fourier de l'afocal de la ligne à réseau. Le continuum a alors la forme indiquée sur la figure 2.6, soit un spectre assez plat après la traversée de l'échantillon. Bien sûr, nous avons pris en compte ces épaisseurs de verre, ainsi que celle de la fenêtre du cryostat lors du réglage des lignes de

compression.

### Effet de la compression : calcul des ordres de grandeurs

Pour clore cette section consacrée à la compression, nous voulons évaluer les contributions des différentes optiques du trajet de la sonde. Cependant, il est difficile de calculer la contribution de chacune des lentilles et des filtres car les types de verres ne sont en général pas suffisamment décrits dans les catalogues. Nous pouvons néanmoins déduire leur contribution globale en faisant un développement limité autour de 632.8 nm (1.959 eV) de la dérivée de la phase du continuum non comprimé (figure 2.8). Nous trouvons  $\Phi_0'' = 2462 \text{ fs}^2$  et  $\Phi_0''' = 1350 \text{ fs}^3$ .

Les paramètres des lignes de compression réglées sont  $L_p = 31.4 \text{ cm}$ ,  $e_p = 1.4 \text{ cm}$  et  $d_r = 1.7 \text{ cm}$ . Ceci permet de calculer les corrections aux deuxième et troisième ordres de la phase avec les formules (2.6) et (2.7). En outre, il faut aussi rajouter la contribution constante de l'afocal de la ligne à réseaux. On la note  $\Phi_{rl}''$  et  $\Phi_{rl}'''$ . Au total, il vient :

$$\begin{aligned}\Phi'' &= \Phi_0'' + \Phi_p'' + \Phi_r'' + \Phi_{rl}'' = 2460 + 2390 - 5940 + \Phi_{rl}'' = 0 \\ \Phi''' &= \Phi_0''' + \Phi_p''' + \Phi_r''' + \Phi_{rl}''' = 1350 - 7360 + 6660 + \Phi_{rl}''' = 0\end{aligned}\quad (2.8)$$

Comme les lignes sont réglées, les  $\Phi''$  et  $\Phi'''$  sont nuls au total. Les lentilles de l'afocal sont des achromats constitués de deux verres d'indices bien différents mais dont nous n'avons pas les valeurs. Si l'épaisseur de verre (au centre  $L = 0.55 \text{ cm} \times 4$  passages) était la seule contribution de l'afocal, alors nous aurions une dépendance en  $\Phi_{rl}'' = 500L$  et  $\Phi_{rl}''' = 300L$  (avec  $L$  en cm), ce qui n'est pas très loin des valeurs typiques des verres (Par exemple, pour le BK7 à 632.8 nm :  $\Phi_0'' = 634L$  et  $\Phi_0''' = 297L$ ). Cependant, le montage n'est pas parfait et il y a d'autres contributions petites, mais non négligeables devant celle due aux épaisseurs de verre : l'achromatisme n'est en réalité corrigé qu'au premier ordre et les épaisseurs de verre ne sont pas identiques pour toutes les longueurs d'onde, ce qui crée des différences de chemin optique entre les composantes et *a fortiori* des termes de deuxième et troisième ordres dans la phase. Les calculs sont trop compliqués pour être rendu ici et nous nous satisferons du bon ordre de grandeur.

### La pompe

La longueur d'onde du faisceau pompe est choisie en réglant le filtre de Lyot (ou filtre interférentiel biréfringent) de l'oscillateur. Sa durée est fixée essentiellement par le compresseur en sortie de l'amplificateur régénératif qui permet en jouant sur trois paramètres (l'angle de la lentille sur son axe, l'angle du réseau et sa position) de corriger les  $\Phi_0''$  et  $\Phi_0'''$  importants qui résultent des nombreux passages dans le  $\text{TeO}_2$  du modulateur. Le  $\Phi_0^{(4)}$  n'est pas corrigé et c'est lui qui limite la durée de l'impulsion qui est très proche de la limite théorique imposée par les transformées de Fourier.

L'impulsion pompe est atténuée avec une densité optique. Typiquement son énergie doit être abaissée à moins de quelques dizaines de nJ. Elle traverse ensuite une ligne-à-retard qui permet de contrôler le délai pompe-sonde, puis elle passe dans un obturateur qu'un ordinateur peut fermer et ouvrir pour mesurer le spectre de la sonde en absence et en présence de la pompe. La cadence d'obturation est de 8Hz.

Enfin, la polarisation de l'impulsion pompe est tournée de  $90^\circ$  avec une lame  $\lambda/2$  suivie d'un polariseur vertical de façon à pouvoir éliminer avec un analyseur la diffusion de la pompe transmise après l'échantillon dans la direction de la sonde (qui conserve sa polarisation horizontale). En outre, le réglage de l'angle entre l'axe de la lame  $\lambda/2$  et le polariseur vertical permet d'affiner le réglage de la puissance de la pompe qui arrive sur l'échantillon.

### Profil des faisceaux

Le profil des faisceaux est contrôlé en déplaçant transversalement un iris de  $5\text{ }\mu\text{m}$  à la place de l'échantillon. Le faisceau sonde a un diamètre de l'ordre de  $50\text{ }\mu\text{m}$  (Voir figure 2.9), soit beaucoup moins que le faisceau pompe qui est volontairement défocalisé sur environ 80-150  $\mu\text{m}$ . En pratique, ces dimensions peuvent différer de quelques dizaines de pour-cent, mais nous vérifions toujours que le rapport entre les tailles de la pompe et de la sonde soit au moins d'un facteur 2. Ceci permet de sonder une zone à peu près homogène en densité de porteurs.

#### 2.3.3 Les échantillons

Les échantillons ont été fabriqués par épitaxie par jets moléculaires par V. Thierry-Mieg et R. Planel au Laboratoire de Microstructures et Microélectronique (Bagneux). L'échantillon de GaAs massif sur lequel a été faite la plupart des expériences, consiste en une couche de

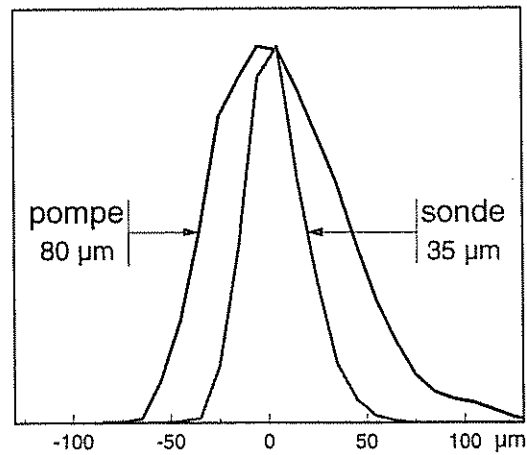


FIG. 2.9 – Profil des faisceaux pompe et sonde

GaAs de 650 nm entre deux couches de  $\text{Ga}_{0.35}\text{Al}_{0.65}\text{As}$  transparentes aux longueurs d'ondes de la sonde et de la pompe et qui permettent d'éviter l'effet d'un champ de surface dans la couche à étudier. Le tout est épitaxié sur un substrat de GaAs épais (500  $\mu\text{m}$ ) recouvert d'une couche tampon de GaAs (500 nm) qui améliore la qualité cristalline du substrat au niveau de l'interface. La couche d'AlGaAs supérieure est recouverte d'une très fine épaisseur de GaAs (6 nm), pour éviter l'oxydation de l'aluminium.

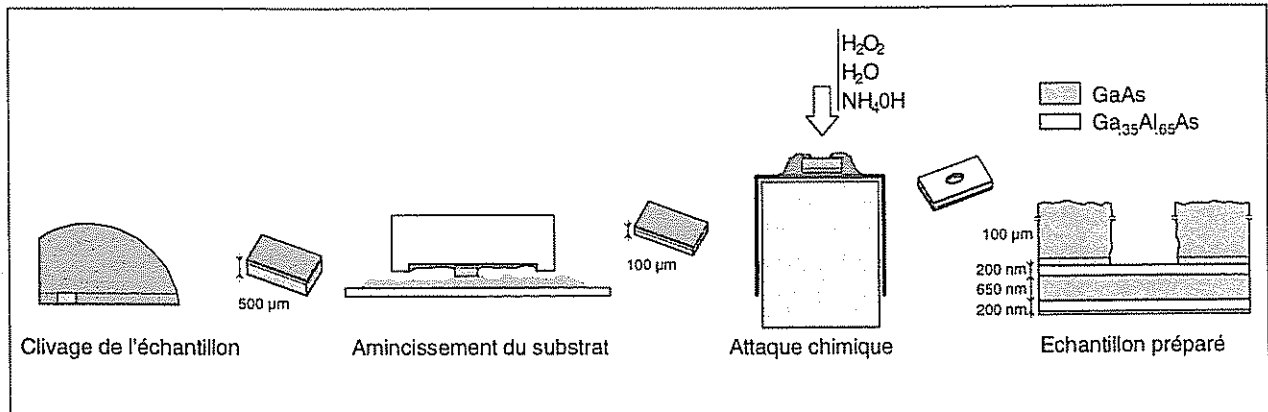


FIG. 2.10 – Les étapes de la préparation d'un échantillon

Les échantillons nous ont été fournis sur leur substrat absorbant et nous avons eu à terminer la préparation (Voir figure 2.10). Nous procédons en deux étapes. La première consiste en un amincissement mécanique du substrat jusqu'à environ 100  $\mu\text{m}$  : nous découpons l'échan-

tillon encore sous forme de disque ("wafer") en petits rectangles de  $3 \times 4 \text{ mm}^2$  environ, et nous les collons sur un support bien plan avec de la cire ("Crown Sticky" de SS WHITE), la couche à étudier contre le support. Nous amincissons le substrat en frottant les échantillons sur une pâte abrasive formée d'Emeri W1 (la plus fine) mouillée par de l'eau. L'érosion est arrêtée par les rebords du support qui maintiennent les échantillons dans un renfoncement de  $100 \mu\text{m}$ . Puis nous récupérons les échantillons en dissolvant la cire dans du trichloréthylène légèrement chauffé.

Le substrat aminci à  $100 \mu\text{m}$  est toujours trop absorbant et son épaisseur doit donc être diminuée davantage. Cependant, sa fragilité nous oblige à n'amincir qu'une petite surface (typ.  $1 \text{ mm}^2$ ) en son centre. Pour cela, nous procédons par une attaque chimique. L'échantillon est posé sur une goutte de cire tout juste fondue sur le dos d'un petit becher en verre. Alors que la cire est encore liquide, on oint l'échantillon sur toute la surface avec le reste de cire qui dépasse, à l'exception d'un petit trou d'environ  $1 \text{ mm}^2$  au centre. Puis le becher est placé sous un jet de produits corrosifs qui attaque le substrat dans le trou central. Le mélange ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}$ , 40:10:1) circule en circuit fermé pendant 40-70 min suivant l'épaisseur à attaquer. Il peut servir à la préparation de plusieurs échantillons, mais doit être remplacé après deux ou trois heures.

Vers la fin de l'attaque chimique, il faut surveiller au microscope si la couche de GaAlAs a été atteinte. Celle-ci résiste mieux à l'attaque chimique et joue le rôle de couche d'arrêt : la surface dans le trou doit être parfaitement réfléchissante et un peu transparente. Lorsque c'est le cas, la cire est dissoute dans le trichloréthylène et l'échantillon est prêt à être collé sur son support de cuivre avec de la laque d'argent<sup>5</sup>. Les échantillons sont ensuite confiés à une entreprise qui dépose sous vide un traitement antireflet sur les deux faces.

Pour les expériences, les échantillons sont placés dans un cryostat refroidi à 15 K par un compresseur à hélium.

### 2.3.4 La détection

Le faisceau sonde est dispersé dans un spectromètre et ses composantes spectrales sont mesurées simultanément par un détecteur CCD multicanal de résolution  $1024 \times 256$  de fabrication EG & G.

---

5. Il est conseillé d'attendre que le solvant se soit complètement évaporé et de le faire glisser sur des papiers plutôt que le manipuler avec une pince alors qu'il est encore mouillé.



L'intensité transmise de la pompe ne devrait *a priori* pas être gênante pour la mesure du spectre de la sonde, car elle n'a ni la même direction, ni la même longueur d'onde. Cependant la pompe étant beaucoup plus intense, une partie non négligeable est diffusée par les irrégularités de la surface de l'échantillon vers la fente d'entrée du spectromètre et arrive sur le détecteur par des réflexions parasites dans le spectromètre. Un iris placé sur le trajet de la sonde et surtout l'analyseur (dont la polarisation est orthogonale à celle de la pompe) permettent de laisser passer la sonde en coupant la totalité de cette diffusion.

## 2.4 L'acquisition des spectres expérimentaux

### 2.4.1 Optimiser le rapport Signal/Bruit

Une acquisition consiste en la mesure du spectre de la sonde en présence de la pompe ( $I_{t,p}$ ) puis en son absence ( $I_t$ ). En utilisant les relations (2.2) et (1.7), nous avons vu que l'absorption différentielle s'écrit :

$$-\Delta\alpha.L = \ln \frac{I_{t,p} \cdot I_i}{I_t \cdot I_{i,p}} \quad (2.9)$$

où  $I_i$  et  $I_{i,p}$  sont les intensités incidentes.

Dans la pratique, les intensités incidentes ne sont pas mesurées ; l'ordinateur calcule le  $-\Delta\alpha.L$  en ne tenant compte que des intensités transmises et en supposant les intensités incidentes identiques, c'est-à-dire en négligeant les fluctuations du continuum entre les deux mesures.

Le bruit des spectres différentiels ainsi obtenus a essentiellement deux origines : le bruit de photons et les fluctuations "lentes" du continuum. Le rapport Signal/Bruit des photons est en raison inverse de la racine du nombre de photons accumulés, c'est-à-dire en raison inverse de la racine carré du temps d'exposition<sup>6</sup>. Il peut donc toujours être rendu négligeable, pourvu que l'expérience soit suffisamment longue. En pratique, c'est ce bruit qui limite le choix de la densité de porteurs injectée, car en dessous de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , le temps d'acquisition serait supérieur à 2-3h par courbe.

---

6. Le temps d'exposition est très inférieur au temps d'acquisition, car les impulsions arrivant pendant le déplacement de la ligne-à-retard ou pendant la lecture du CCD ne sont pas prises en compte.

Le laser induit un bruit supplémentaire, en particulier de très petites fluctuations en sortie de l'amplificateur régénératif peuvent avoir des effets notables sur le spectre du continuum dont la création dépend de la dérivée de l'intensité par rapport au temps (c'est le principe de l'automodulation de phase). On peut penser que les effets de ces fluctuations sont moindres si on rapproche les mesures de la sonde en présence et en absence de la pompe : on peut en effet s'attendre à une dépendance du bruit en " $1/f$ ", c'est-à-dire inversement proportionnelle à la cadence d'acquisition. Le mode de lecture standard du CCD ne permet pas de travailler au delà de 8Hz. Pour essayer d'augmenter cette fréquence, nous avons testé un autre mode de fonctionnement du CCD en remplaçant l'obturateur par un modulateur mécanique (un "chopper") fonctionnant autour du kHz. Les charges du CCD sont déplacées au rythme du modulateur sans être lues systématiquement, ce qui permet d'accumuler les deux spectres simultanément sur deux pistes différentes à la cadence du kHz, tout en ne lisant le CCD qu'à basse fréquence. Toutefois nous avons constaté que le gain sur le rapport Signal/Bruit a été assez faible et ne suivait pas de loi en " $1/f$ " dans notre domaine de fréquences de modulation. Les expériences suivantes ont donc été réalisées avec l'obturateur à 8 Hz et le fait que le signal d'absorption différentielle reste bien à zéro lorsque la pompe est cachée est une garantie que les fluctuations du continuum sont bien négligeables.

Dans certains cas, lorsque la sonde est suffisamment intense, il peut être judicieux d'en prélever une partie pour jouer le rôle de référence (Voir fig. 2.4). Elle est envoyée sur le spectromètre sans traverser l'échantillon et arrive sur le CCD un peu décalée en hauteur, ce qui permet d'acquérir simultanément les deux spectres. Comme la référence est reliée à l'intensité incidente par un coefficient de réflexion constant, l'ordinateur peut calculer l'absorption différentielle avec la formule (2.9), c'est-à-dire en s'affranchissant d'une bonne partie des fluctuations lentes du continuum.

Enfin pour parer d'éventuelles dérives lentes du laser et en particulier de l'intensité de la pompe, on balaye les différents délais en plusieurs cycles.

### 2.4.2 Quelques résultats

Les résultats qui closent ce chapitre ne sont pas interprétés en profondeur et une analyse plus critique se trouvera dans le chapitre suivant. Il nous a cependant semblé opportun d'illustrer notre méthode en montrant une vue d'ensemble de courbes de relaxation des électrons

pour différentes énergies d'excitation et différentes densités injectées.

**L'évaluation de la densité injectée** peut se faire au moins de deux manières. A partir du coefficient d'absorption de la pompe, de son profil spatial et de l'énergie par impulsion, on évalue le nombre de photons absorbés par unité de surface et on en déduit le nombre d'électrons créés sur l'épaisseur de l'échantillon. L'autre manière consiste à partir des spectres mesurés et à convertir l'absorption différentielle en densité de porteurs par unité de volume et d'énergie avec la formule  $n(E) = \rho(E) \times \frac{-\Delta\alpha_{so}}{\alpha_{so,0}}$ , puis d'en calculer l'intégrale. Cela revient à négliger les effets coulombiens, ce qui n'est pas exact, mais qui permet tout de même d'avoir une bonne estimation du nombre de porteurs. Cette méthode fonctionne pour des densités suffisamment fortes ( $\simeq 5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) car elle est sensible au bruit, mais les estimations qu'elle donne se recoupent bien avec la première méthode.

La deuxième méthode permet d'évaluer la densité injectée aux différents instants. Si l'absorption n'a pas été trop saturée ( $f_e \ll 1$ ), il est possible d'obtenir par dérivation le profil temporel de la pompe, d'en vérifier la durée et de repérer le délai pour lequel elle est maximale. Ceci permet de définir le "zéro" de l'échelle des délais.

Sur les courbes de la figure 2.11, les abscisses correspondent à l'énergie des photons sonde. En particulier, le bas de la bande de conduction correspond à  $E_g + \Delta_{so} = 1859 \text{ meV}$ . L'énergie d'excès des électrons par rapport au bas de la bande de conduction se trouve avec la règle de correspondance suivante :

$$E_e = (E_{ph} - 1859) \times 0.69 \quad (2.10)$$

où  $0.69 = m_c/\mu_{so}$  et où les énergies sont exprimées en meV.

D'une façon générale, nous distinguons sur ces courbes de larges pics sur les premiers délais correspondant à la double injection d'électrons depuis les bandes de trous lourds et légers. C'est la première fois que des populations d'électrons (et d'électrons seulement) complètement hors d'équilibre ont été mises en évidence dans un matériau intrinsèque. Si nous faisons l'hypothèse que les masses effectives sont constantes, la position des pics doit être une fonction linéaire de l'excès d'énergie de la pompe, comme l'indiquent les deux droites de la figure 2.12 pour les deux populations d'électrons. Les points correspondent aux relevés expérimentaux des positions qui ne sont pas très précis en raison de la largeur des structures et de leur recouvrement aux faibles excès d'énergie. Nous pouvons cependant constater que la loi linéaire est assez bien suivie, avec toutefois une tendance à mesurer les pics un peu en dessous de ce

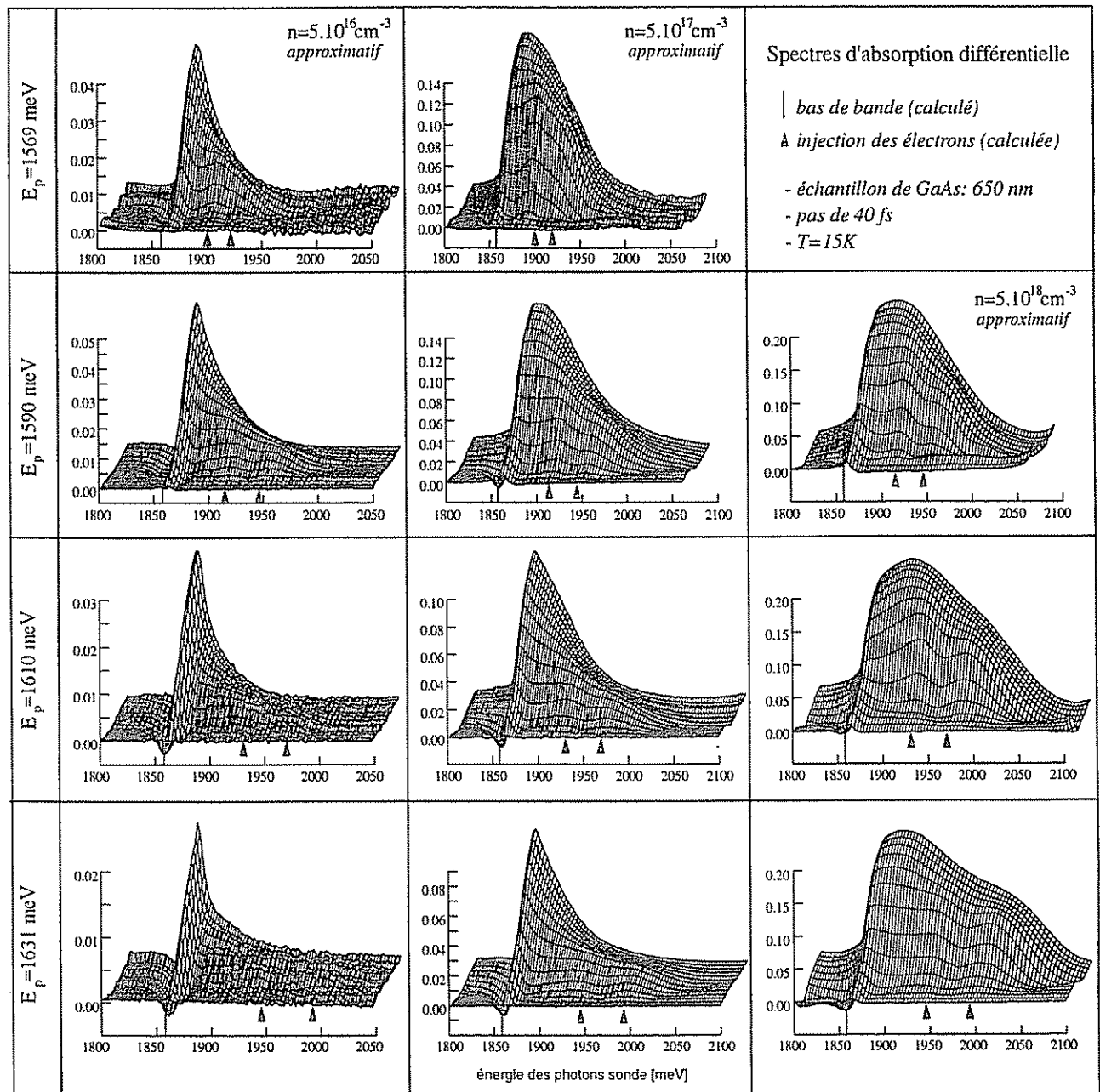


FIG. 2.11 – Spectres d'absorption différentielle pour différents délais pompe-sonde (en perspective) séparés par des pas de 40 fs, pour différentes énergies d'excitation et différentes densités de porteurs injectés.

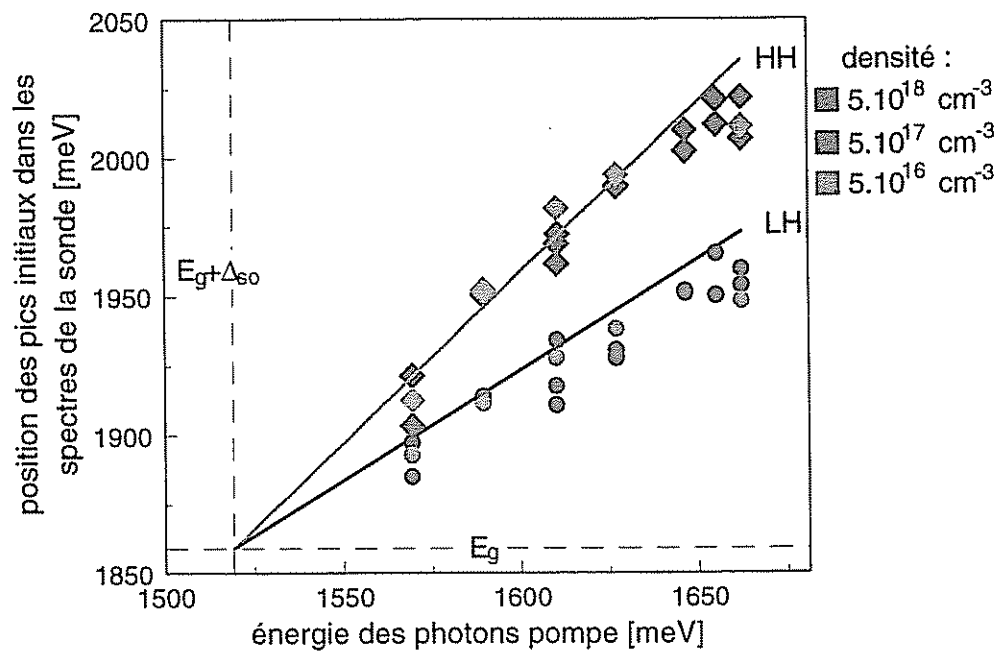


FIG. 2.12 – Position des populations initiales sur les spectres de la sonde en fonction de l'énergie de la pompe. Les droites correspondent aux positions attendues dans l'hypothèse des masses effectives constantes et la couleur des points indique la densité de porteurs.

qui était attendu : ce sont les effets coulombiens qui renforcent le signal du côté du bas de bande au détriment du côté haute énergie [57].

Ces structures disparaissent rapidement, avant même la fin de l'injection, à cause de la redistribution extrêmement rapide des énergies qui se fait principalement sous l'action des collisions entre porteurs (Ceci sera décrit plus en détail au troisième chapitre). La distribution d'électrons tend vers un équilibre de Fermi-Dirac de température élevée en à peu près 200 fs, qui se refroidit ensuite à cause du transfert d'énergie entre les électrons et le cristal.

Nous voyons aussi apparaître aux premiers délais un signal en bas de bande, qui ne reflète pas la distribution des électrons qui sont injectés plus haut. De plus, lorsque les densités injectées sont suffisantes, le signal aux hautes énergies devient négatif. Ces structures sont toutes les deux dues aux effets coulombiens comme nous le verrons au prochain chapitre.

## 2.5 Conclusion

Ce chapitre était une introduction aux expériences. En situant notre méthode par rapport à celles utilisées jusqu'à présent, nous avons dégagé son principal avantage qui est d'isoler dans la mesure la distribution des électrons, en évitant l'observation des trous. Cette approche originale est rendue possible principalement grâce à notre chaîne laser qui fournit des impulsions pompe et sonde non dégénérées avec une cadence élevée (250 kHz) et une grande stabilité.

Nous avons aussi mentionné notre procédé de préparation des échantillons et la compression des impulsions sonde qui sont les étapes préliminaires indispensables avant l'acquisition des spectres d'absorption différentielle.

Les premiers résultats que nous avons présentés montrent les populations d'électrons encore hors d'équilibre juste après leur photoinjection, ainsi leur relaxation extrêmement rapide. Dans la suite, nous allons nous attacher à la description de cette redistribution et des effets coulombiens qui en perturbent l'observation.



## Chapitre 3

# La modélisation de la relaxation et la comparaison avec l'expérience

*Ce chapitre porte sur la description des processus responsables de la relaxation afin d'expliquer la cinétique extrêmement rapide constatée sur les résultats expérimentaux.*

*Notre approche sera ici surtout basée sur l'analyse des équations d'évolution et sur leur résolution. Nous commencerons par établir quelques conjectures à partir de l'équation de Boltzmann, mais nous verrons qu'elle s'avère insuffisante dans notre régime femtoseconde où les effets de mémoire jouent un rôle non négligeable. Comme pour le traitement de l'absorption, le formalisme des équations de Bloch pour semi-conducteurs constituera un cadre particulièrement adéquate pour en tenir compte.*

*La comparaison des calculs numériques avec l'expérience confirmera le succès de cette théorie non-markovienne, d'autant plus remarquable qu'elle ne requiert aucun paramètre ajustable.*

### 3.1 Modéliser la relaxation

#### 3.1.1 Qu'est-ce que la relaxation ?

La relaxation est l'évolution irréversible d'un système vers un équilibre stable. C'est une notion assez générale qui a conduit les physiciens du XIXe siècle à introduire la notion d'en-



tropie et à postuler qu'elle doit augmenter avec l'évolution du système. Du point de vue microscopique, l'évolution se fait par les fluctuations des grandeurs qui caractérisent le système et qui le font dériver vers des configurations plus probables.

Le lien entre l'entropie  $S$  associée à un état macroscopique fixé et le nombre  $\Omega$  de configurations microscopiques équivalentes pour le représenter est donné par la formule de Boltzmann :

$$S = k \ln \Omega \quad (3.1)$$

Dans le cas d'un gaz d'électrons, l'état macroscopique correspond à une certaine distribution des électrons. Il reste maintenant à déterminer  $\Omega$ , c'est-à-dire à dénombrer le nombre de façons équivalentes de ranger les électrons dans les états pour obtenir la distribution donnée.

Pour cela, il est préférable de commencer par considérer un petit système. Sur la figure 3.1 ont été représentées plusieurs distributions de 16 électrons, avec toujours la même énergie totale  $E_{tot} = 72$  (unité arbitraire), dans un milieu où la densité d'états est constamment de  $\rho = 8$  états par unité d'énergie (au lieu d'être en racine de l'énergie, comme dans la réalité). Pour la distribution (c), par exemple, où les 8 premiers niveaux (chacun 8 fois dégénérés) sont occupés par 2 électrons, le nombre de configurations est de  $(C_8^2)^8 = (\frac{8!}{2!(8-2)!})^8 = 3.8 \cdot 10^{11}$ , alors qu'il n'y a qu'une seule façon d'obtenir la distribution (a)<sup>1</sup>. La distribution la plus probable est la (d), elle est représentée par  $(C_8^3)^2 \times (C_8^2)^2 \times (C_8^1)^6 = 6.4 \cdot 10^{11}$  configurations. Elle coïncide avec la distribution de Fermi-Dirac de potentiel chimique  $\mu = -1.80$  et de température  $kT = 4.045$ , qui est celle qui donne les valeurs de  $N_e$  et  $E_{tot}$  fixées initialement<sup>2</sup>.

Dans le cas d'une distribution macroscopique, l'entropie se calcule à partir de la formule de Boltzmann (3.17), en développant les factorielles des  $C_n^p$  avec la formule de Stirling :  $\ln n! \simeq n \ln n - n$ . Dans chaque tranche  $i$  d'énergie  $E_i$  à  $dE$  près, le nombre d'états est de  $\rho(E_i) \cdot dE$ , et le nombre d'états occupés est de  $f_e(E_i) \cdot \rho(E_i) \cdot dE$ . Le nombre des configurations est donc de  $C_{\rho(E_i) \cdot dE}^{f_e(E_i) \cdot \rho(E_i) \cdot dE}$ . Au total, l'entropie du gaz d'électrons vaut donc :

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega \\ &= k \ln \prod_i C_{\rho(E_i) \cdot dE}^{f_e(E_i) \cdot \rho(E_i) \cdot dE} \end{aligned}$$

1. Il ne faut pas compter les  $16!$  façons de placer les électrons pour obtenir cette configuration, car ceux-ci sont indiscernables ; les différentes permutations correspondent toujours à une même configuration. En outre, ceci permet de satisfaire le "troisième" principe de la thermodynamique, à savoir l'annulation de l'entropie avec la température.

2. En effet :  $\int \frac{\rho \cdot dx}{e^{(x-\mu)/kT} + 1} = 16 = N_e$  et  $\int \frac{\rho \cdot x \cdot dx}{e^{(x-\mu)/kT} + 1} = 72 = E_{tot}$ .

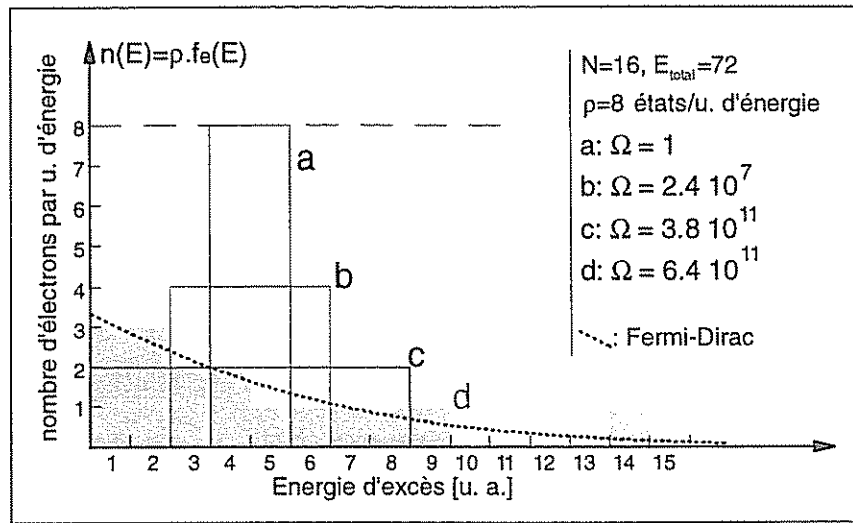


FIG. 3.1 – Quatre distributions d'un système de 16 électrons ayant à chaque fois l'énergie  $E_{tot}=72$  (unité arbitraire), et le nombre de configurations  $\Omega$  correspondant. La distribution la plus probable (d) a une allure de Fermi-Dirac. Comme les énergies sont discrétisées, le graphe est présenté comme un histogramme où chaque niveau est élargi pour que le lecteur imagine plus facilement le passage à un continuum.

$$\begin{aligned} &\simeq -k \sum_i \rho(E_i) dE [f_e(E_i) \ln f_e(E_i) + (1 - f_e(E_i)) \ln(1 - f_e(E_i))] \\ &= -k \int_0^{+\infty} \rho(E) dE [f_e(E) \ln f_e(E) + (1 - f_e(E)) \ln(1 - f_e(E))] \end{aligned} \quad (3.2)$$

En utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange et en prenant comme contraintes de garder constants<sup>3</sup>  $E_{tot}$  et  $N_e$ , on montre facilement que  $S$  est maximisée lorsque  $f_e$  est une distribution de Fermi-Dirac<sup>4</sup> (quelle que soit la forme de la densité d'état).

3. On dit aussi que le problème est "grand canonique".

4. En effet, pour maximiser  $S$ , on peut commencer par définir la fonction  $S' = S - k\beta E_{tot} - k\gamma N_e$ , où  $\beta$  et  $\gamma$  sont des réels quelconques (appelés multiplicateurs de Lagrange).  $S'$  et  $S$  ne différant que d'une constante, elles sont maximales pour la même distribution. Ensuite, on décompose  $N_e = \sum_i \rho(E_i) dE f_e(E_i)$  et  $E_{tot} = \sum_i \rho(E_i) E_i dE f_e(E_i)$ . Puis le maximum de  $S'$  est obtenu en annulant ses dérivées partielles :  $dS' = \sum_i \frac{\partial S'}{\partial f_e(E_i)} df_e(E_i) = 0$ , soit  $\frac{\partial S'}{\partial f_e(E_i)} = -k \rho(E_i) dE [1 + \ln f_e(E_i) - 1 - \ln(1 - f_e(E_i)) + \beta E_i + \gamma] = 0$ , et donc :  $f_e(E_i) = 1 / (e^{\beta E_i + \gamma} + 1)$

On identifie ensuite  $\beta = 1/kT$  et  $\gamma = -\mu/kT$ .  $f_e$  est bien une distribution de Fermi-Dirac.

### 3.1.2 Les collisions, cause première de la relaxation

Si le système d'électrons est placé hors d'équilibre, les collisions entre les électrons, quelle qu'en soit la loi de probabilité (modèle de sphères dures, ou interactions coulombiennes en  $\frac{1}{q^2}$ ), feront évoluer le système spontanément vers la distribution de Fermi-Dirac, simplement parce qu'elle est plus probable. C'est une tendance très générale qui est expliquée par le "Théorème H" de Boltzmann [58]. En aucun cas la relaxation n'est motivée par la propension des particules à atteindre des états de plus basse énergie : ici l'énergie totale est toujours conservée. En pratique, la diminution de l'énergie totale qui se caractérise par un refroidissement, est due au couplage du gaz d'électrons avec le réseau cristallin et aux recombinaisons avec les trous qui diminuent le nombre des particules. En outre l'impression d'accumulation des électrons en bas de bande est accentuée par "l'illusion d'optique" que représentent les effets coulombiens dans les spectres d'absorption différentielle [57].

#### L'influence des trous

Les collisions entre les électrons ne sont pas la seule cause de la relaxation. En réalité, les trous y participent aussi et même d'avantage en raison de leur masse effective plus élevée [59]. Comme les deux gaz ne se mélangent pas entre eux (au sens de l'occupation des états), l'entropie totale s'exprime simplement comme la somme de l'entropie des électrons et de celle des trous. La formule (3.2) reste donc valable.

Les collisions avec les trous déplacent l'équilibre atteint par la distribution des électrons. En effet, les trous sont injectés avec un excès d'énergie plus faible que les électrons (dans un rapport  $\frac{m_e}{m_h}$ ). S'il n'y avait pas d'interaction entre les deux types de porteurs, les distributions évolueraient vers des équilibres de Fermi-Dirac de températures et de potentiels chimiques différents (toujours dans le même rapport  $\frac{m_e}{m_h}$  s'il n'y avait qu'un seul type de trous). Or en maximisant l'entropie totale avec comme contraintes  $N_e$ ,  $N_h$  et  $E_{tot}$ , on voit que les distributions doivent atteindre des distributions de Fermi-Dirac de même température et de potentiels chimiques éventuellement différents. Pour que l'équilibre global soit atteint entre les deux gaz, il faut donc que les collisions aient induit un transfert d'énergie des électrons vers les trous, comme le montre la figure 3.2. En pratique, ce réchauffement des trous par les électrons s'effectue de façon complètement non adiabatique, alors que les distributions sont encore loin de l'équilibre.

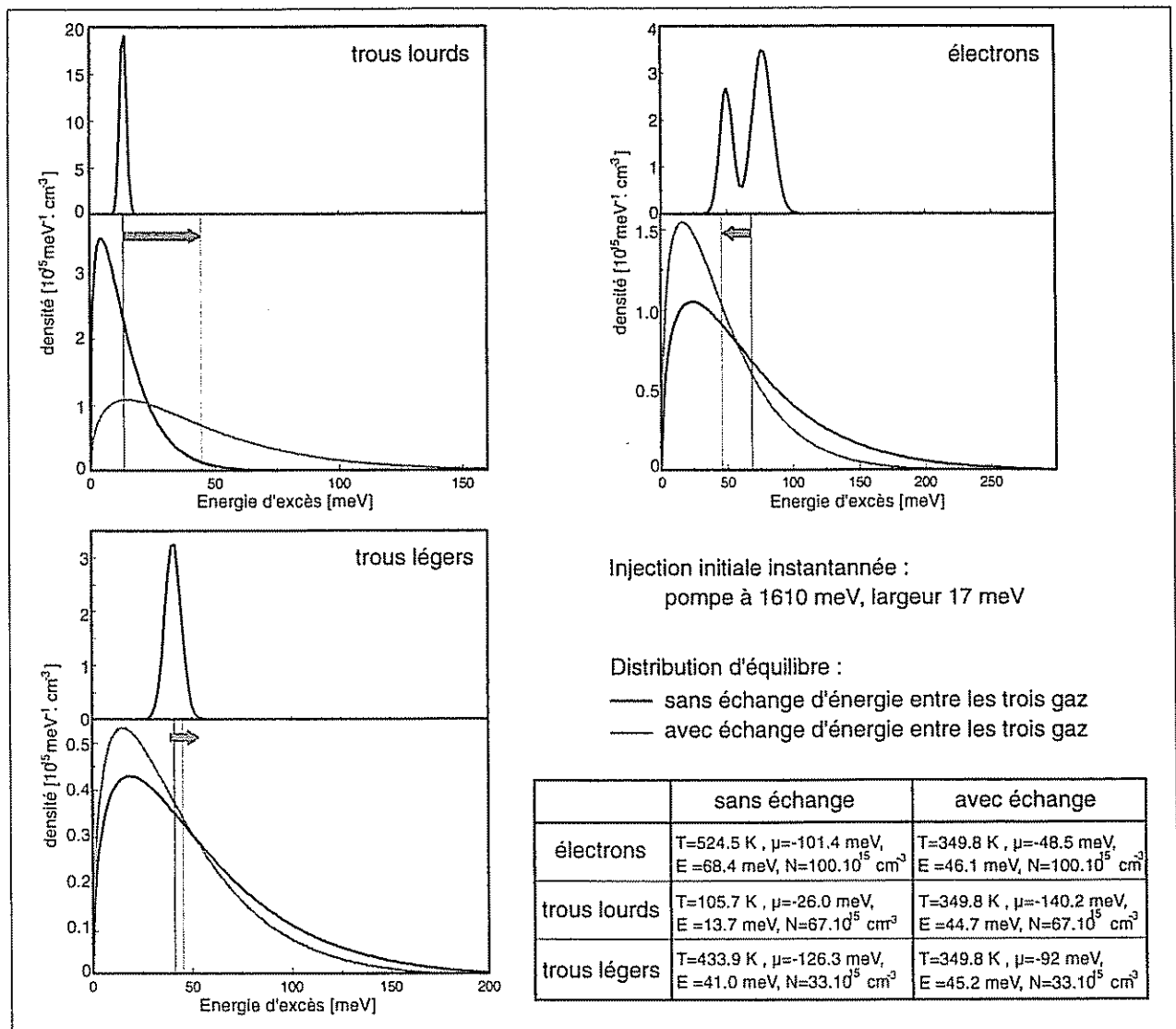


FIG. 3.2 – Réchauffement des trous par les électrons : Partie supérieure des cadres : distribution initiale après une injection instantanée de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  paires par une pompe centrée à 1610 meV. En dessous, les distributions à l'équilibre : en noir, seules les collisions entre un même type de porteurs sont permises ; en gris, les différents types de porteurs ont échangé de l'énergie et ont atteint la même température d'équilibre. Les trous lourds ont été considérablement réchauffés par les électrons. (Les transitions entre bandes de trous n'ont pas été prises en compte.)

### Expression du taux de collisions

La probabilité de collisions entre deux porteurs (électrons ou trous) par unité de temps peut être évaluée avec la règle d'or de Fermi. L'interaction de Coulomb couple en effet un état initial à deux particules avec un continuum d'états finals (à deux particules aussi). Pour utiliser la règle d'or, il faut cependant supposer que la densité d'états finals inoccupés reste constante tout le temps de l'interaction. Cette hypothèse longtemps admise pour modéliser la relaxation [59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66] sera discutée dans la section 3.2.5, mais nous allons l'admettre pour le moment. Suivant cette règle, la probabilité par unité de temps qu'un état  $|i\rangle$  évolue vers un état  $|f\rangle$  s'écrit d'une façon générale :

$$\mathcal{W}_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |V_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (3.3)$$

Effectuons le calcul pour deux électrons. La somme sur les états finals à deux électrons peut être décomposée en deux sommes sur les états électroniques, à condition de tenir compte du fait qu'ils sont liés par la conservation du vecteur d'onde :

$$\sum_f \rightarrow \int \frac{2}{(2\pi)^3} d^3k'_1 d^3k'_2 \delta(\vec{k}'_1 + \vec{k}'_2 - \vec{k}_1 - \vec{k}_2) \quad (3.4)$$

où le facteur 2 tient compte des deux valeurs possibles du spin de l'électron.

Ensuite, le taux de variation du nombre d'électrons dans l'état  $\vec{k}_1$  pendant  $dt$  s'obtient en sommant sur tous les électrons  $\vec{k}_2$  :

$$\begin{aligned} \frac{df(\vec{k}_1)}{dt} = & \frac{2\pi}{\hbar} \int \frac{2}{(2\pi)^6} d^3k_2 d^3k'_1 d^3k'_2 M^2(q, \omega) \delta(\vec{k}'_1 + \vec{k}'_2 - \vec{k}_1 - \vec{k}_2) \delta(E'_1 + E'_2 - E_1 - E_2) \\ & \times f(\vec{k}'_1) f(\vec{k}'_2) [1 - f(\vec{k}_1)] [1 - f(\vec{k}_2)] \\ & - \frac{2\pi}{\hbar} \int \frac{2}{(2\pi)^6} d^3k_2 d^3k'_1 d^3k'_2 M^2(q, \omega) \delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}'_1 - \vec{k}'_2) \delta(E_1 + E_2 - E'_1 - E'_2) \\ & \times f(\vec{k}_1) f(\vec{k}_2) [1 - f(\vec{k}'_1)] [1 - f(\vec{k}'_2)] \end{aligned} \quad (3.5)$$

La première intégrale correspond au départ des électrons de l'état  $\vec{k}_1$ , tandis que la deuxième décrit leur arrivée dans cet état.  $M(q, \omega) = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon(q, \omega) q^2}$  est l'élément de matrice de l'interaction coulombienne compte-tenu de l'écrantage, où  $\vec{q} = \vec{k}'_1 - \vec{k}_1$  est le vecteur d'onde échangé. La dépendance en  $\frac{1}{q^2}$  indique que les échanges de  $\vec{q}$  petits sont fortement favorisés.

Pour les simulations numériques, il est plus pratique d'exprimer ce taux en fonction des énergies. Le changement de variables s'opère comme indiqué par Snoke *et al.* [62]. En faisant l'hypothèse des masses effectives et en supposant que les distributions de porteurs sont

isotropes, il vient alors pour le terme de départ :

$$\left. \frac{dn(E_1)}{dt} \right|_{ex} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{4\pi^3}{(2\pi)^9} \left( \frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^4 \int dE_2 dE'_1 \left[ \int_{q_{min}}^{q_{max}} dq M^2(q, \omega) \right] f(E_1) f(E_2) [1 - f(E'_1)] [1 - f(E'_2)] \quad (3.6)$$

où  $n(E_1) = \rho(E_1)f(E_1)$  désigne la densité d'états occupés pour l'énergie  $E_1$ . Les bornes sont :  $q_{min} = \max(k_1 - k'_1, k_2 - k'_2)$  et  $q_{max} = \min(k_1 + k'_1, k_2 + k'_2)$ . Si l'on adopte un écrantage statique ou quasi statique, l'intégrale sur  $dq$  peut être calculée comme indiqué dans [63] :

$$\int_{q_{min}}^{q_{max}} dq M^2(q) = \frac{e^4}{\epsilon_0^2 \epsilon_\infty^2} \left[ \frac{q}{2q_0^2(q^2 + q_0^2)} + \frac{1}{2q_0^3} \arctan\left(\frac{q}{q_0}\right) \right]_{q_{min}}^{q_{max}} \quad (3.7)$$

où  $q_0$  est le vecteur d'onde de Thomas-Fermi.

L'expression du taux d'arrivée dans les états d'énergie  $E_1$  est similaire, aux facteurs d'occupation près. Mais pour les calculs de simulation, on peut oublier ce terme à condition d'augmenter systématiquement l'occupation des niveaux  $E_2$  au fur-et-à-mesure que l'on vide les niveaux  $E_1$ .

Le fait que les collisions qui échangent des petits  $q$  soient favorisées entraîne un étalement progressif des distributions initialement piquées. Sur la figure 3.3, nous avons représenté l'évolution de la distribution d'un gaz d'électrons (sans trous) en tenant compte uniquement des collisions. Elle a été calculée avec l'équation de Boltzmann qui sera décrite plus loin, au 3.2. Les interactions sont soit des collisions du type sphères dures (l'élément de matrice est une constante), soit des interactions coulombiennes (où nous avons pris pour cet exemple-ci seulement un écrantage statique). La valeur des éléments de matrice est arbitraire et *a fortiori* l'échelle de temps aussi. Nous voyons que la distribution initiale évolue vers le même équilibre de Fermi-Dirac dans les deux cas, mais que son établissement est très différent. Dans le cas des sphères dures, l'élément de matrice est constant et le pic initial disparaît pour former une distribution qui occupe d'emblée l'ensemble des états. Dans le cas des interactions coulombiennes, le pic initial commence par s'étaler progressivement et d'une façon assez symétrique jusqu'à ce que le bas de bande soit atteint. Ensuite, il prend d'avantage la forme d'une distribution de Fermi-Dirac.

Sur cette même figure, nous avons aussi tracé l'évolution de l'entropie pour le cas coulombien et nous voyons qu'elle croît extrêmement rapidement au début de la redistribution. Nous l'avons aussi tracé pour des simulations dans lesquelles les porteurs étaient injectés sur une certaine durée, comme dans la réalité. Mais sa croissance suit alors d'assez près l'augmentation du nombre de porteurs, car ceux-ci relaxent au fur-et-à-mesure qu'ils sont injectés.

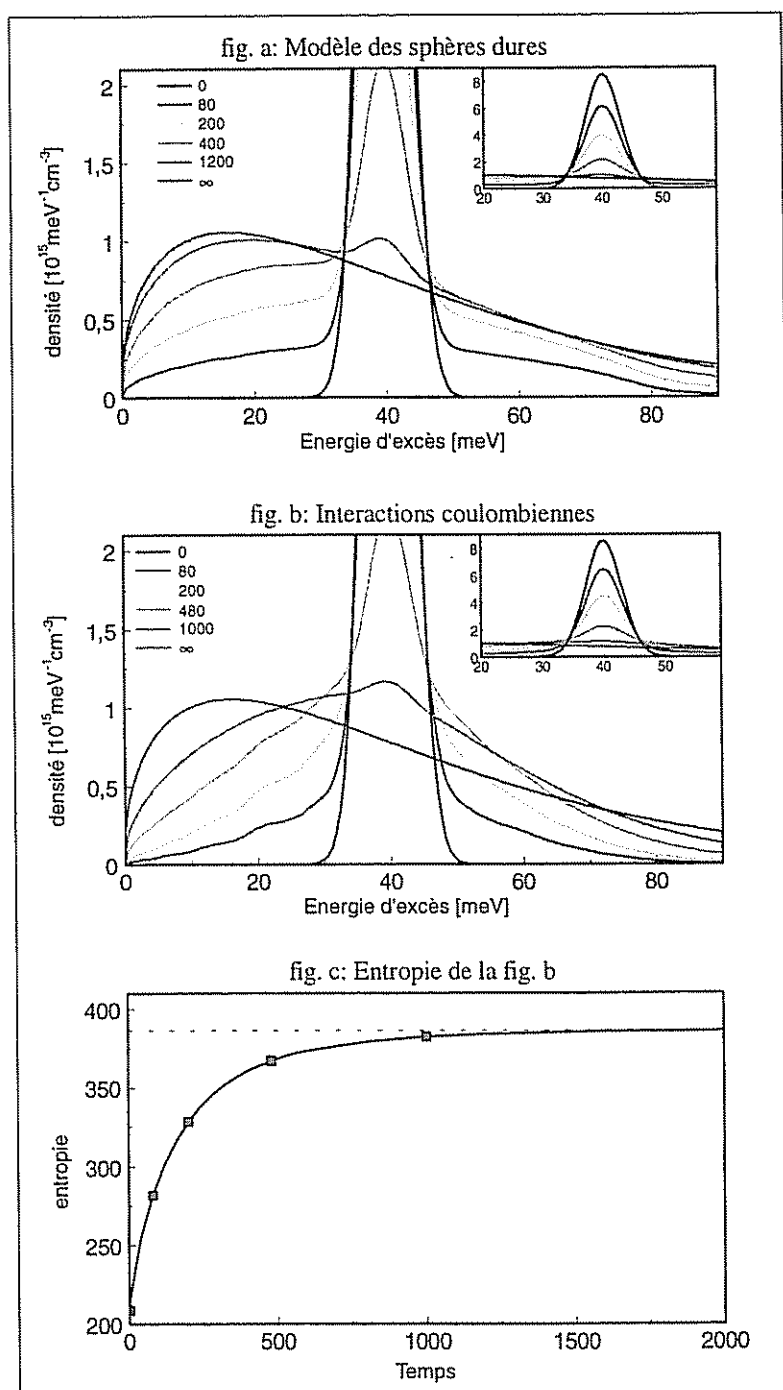


FIG. 3.3 – Relaxation d'un gaz d'électrons (sans trous) de densité  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et d'énergie moyenne 40 meV. Fig. a : la distribution évolue par des interactions de sphères dures (élément de matrice constant) ; Fig. b : par des interactions coulombiennes. Fig. c : Evolution de l'entropie dans le cas coulombien. L'échelle de temps est arbitraire et les calculs ont été réalisés sur 130 meV.

### 3.1.3 L'interaction électron-phonon LO

L'autre processus important pour la relaxation des électrons est l'émission de phonons et en particulier de phonons optiques longitudinaux (LO) par interaction de Fröhlich qui est la seule efficace à l'échelle subpicoseconde. Elle se traduit par une perte d'énergie du système d'électrons, c'est-à-dire par un refroidissement de la distribution d'équilibre. Du point de vue microscopique, ce processus correspond à une déformation du réseau d'ions sous l'effet du champ de l'électron. Le processus inverse (l'absorption d'un phonon LO) est aussi possible : les modes de vibrations LO (pour lesquels les atomes vibrent en opposition de phase) créent une polarisation électrique macroscopique qui accélère l'électron. (Un autre mécanisme, le couplage électron-réseau par potentiel de déformation, est aussi possible, mais il est beaucoup moins efficace et nous le négligerons.)

#### Hamiltonien et temps caractéristique

Le hamiltonien décrivant l'interaction électron-phonon optique polaire a été établi par Fröhlich en 1937 [67] et sa forme précise date de 1954 [68]. Nous admettrons les étapes du calcul qui se trouvent par exemple dans le Mahan [69] et qui aboutissent à l'expression :

$$H_{e-ph} = \sum_{\vec{q}, \vec{k}} \left( g_{\vec{q}} a_{\vec{k}+\vec{q}}^{\dagger} \alpha_{\vec{q}} a_{\vec{k}} + g_{\vec{q}}^* a_{\vec{k}}^{\dagger} \alpha_{\vec{q}}^{\dagger} a_{\vec{k}+\vec{q}} \right) \quad \text{où} \quad g_{\vec{q}} = -\frac{i}{q} \sqrt{\frac{e^2 \hbar \omega_{LO}}{2V \epsilon_0} \left( \frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_r} \right)} \quad (3.8)$$

et où  $\vec{q}$  désigne le vecteur d'onde du phonon,  $V$  le volume du cristal et  $\omega_{LO} = 36$  meV la pulsation du mode LO.  $\alpha_{\vec{q}}$  et  $\alpha_{\vec{q}}^{\dagger}$  sont les opérateurs d'annihilation et de création d'un phonon dans ce mode : le terme de gauche décrit une absorption et le terme de droite une émission de phonon.  $\epsilon_{\infty}$  est la constante diélectrique du matériau à haute fréquence et correspond à la seule réponse des nuages électroniques à un champ exciteur (les ions sont trop lourds pour suivre à haute fréquence).  $\epsilon_r$  est la constante diélectrique à basse fréquence et correspond à la réponse globale des ions et des électrons. La différence de leurs inverses dans le Hamiltonien traduit le fait que l'onde vibrationnelle est due exclusivement à la déformation du réseau d'ions (dont les charges sont écrantées par les électrons qui se sont polarisés).

La probabilité par unité de temps d'émission ou d'absorption d'un phonon optique peut être calculée avec la règle d'or de Fermi. Comme précédemment pour les collisions entre porteurs, cela suppose que la distribution d'électrons n'évolue pas pendant l'interaction. Nous allons l'admettre provisoirement. Pour un électron initialement dans un état  $\vec{k}$  qui émet un



phonon  $\vec{q}$  pour arriver dans l'état  $\vec{k}'$ , cette probabilité s'exprime (par intervalle d'états finals  $d^3k'$ ) par :

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{\vec{k},\vec{k}'} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle k', n_{\vec{q}}' | H_{e-ph} | k, n_{\vec{q}} \rangle \right|^2 \delta(E_{\vec{k}'} - E_{\vec{k}} \pm \hbar\omega_{LO}) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |g_{\vec{q}}|^2 \left[ n_{\vec{q}} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right] \delta(\vec{k}' - \vec{k} \pm \vec{q}) \delta(E_{\vec{k}'} - E_{\vec{k}} \pm \hbar\omega_{LO}) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Le signe + correspond au cas de l'émission et le signe - à l'absorption.  $n_{\vec{q}}$  est le nombre de phonons LO dans le mode  $\vec{q}$ .

La variation de la fonction de distribution s'obtient en sommant cette probabilité sur tous les états finals  $\vec{k}'$  :

$$\frac{\partial f_{e,\vec{k}}}{\partial t} = \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \left[ \mathcal{W}_{\vec{k}',\vec{k}} f_{e,\vec{k}'}(t) (1 - f_{e,\vec{k}}(t)) - \mathcal{W}_{\vec{k},\vec{k}'} f_{e,\vec{k}}(t) (1 - f_{e,\vec{k}'}(t)) \right] \quad (3.10)$$

Pour les simulations numériques, il est préférable d'exprimer cette variation en fonction de l'énergie de l'électron. En faisant l'hypothèse de la masse effective, elle devient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{e,\vec{k}}}{\partial t} &= \sqrt{\frac{m_c}{2}} \frac{e^2 \omega_{LO}}{4\pi \epsilon_0 \hbar} \left( \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_r} \right) \left[ n_{\vec{q}} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right] \frac{1}{\sqrt{E}} \ln \left| \frac{\sqrt{E} + \sqrt{E \mp \hbar\omega_{LO}}}{\sqrt{E} - \sqrt{E \mp \hbar\omega_{LO}}} \right| \\ &\times f_e(E) (1 - f_e(E \mp \hbar\omega_{LO})) \end{aligned} \quad (3.11)$$

où le signe (+ ou -) du haut correspond à l'émission et le signe du dessous à l'absorption. La sommation sur les états finals a disparu avec la conservation de l'énergie car les phonons optiques ont tous pratiquement la même énergie  $\hbar\omega_{LO} = 36$  meV.

En pratique l'échantillon est refroidi à 15 K, ce qui donne en moyenne  $n_{\vec{q}} = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega_{LO}}{kT}) - 1} = 3.10^{-13}$  phonon par état  $\vec{q}$ , soit au total une densité de  $6.10^9$  phonons par  $\text{cm}^{-3}$  (contre  $7.10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$  à température ambiante). Ce nombre est très inférieur aux densités d'électrons que nous injectons et nous prendrons  $n_{\vec{q}} = 0$  ce qui signifie que nous négligerons le processus d'absorption. Quant à l'émission de phonon, elle n'est stimulée par aucun phonon et est donc purement spontanée.

Le temps caractéristique de l'émission est l'inverse de la probabilité par unité de temps. Contrairement au cas des collisions, il est assez facile d'en déterminer une valeur caractéristique :  $\tau = 190$  fs pour un électron d'énergie initiale  $E = 100$  meV. Sur la figure 3.4 nous voyons que ce temps reste toujours de l'ordre de 200 fs, sauf près du seuil (36 meV) et en deçà où il diverge.

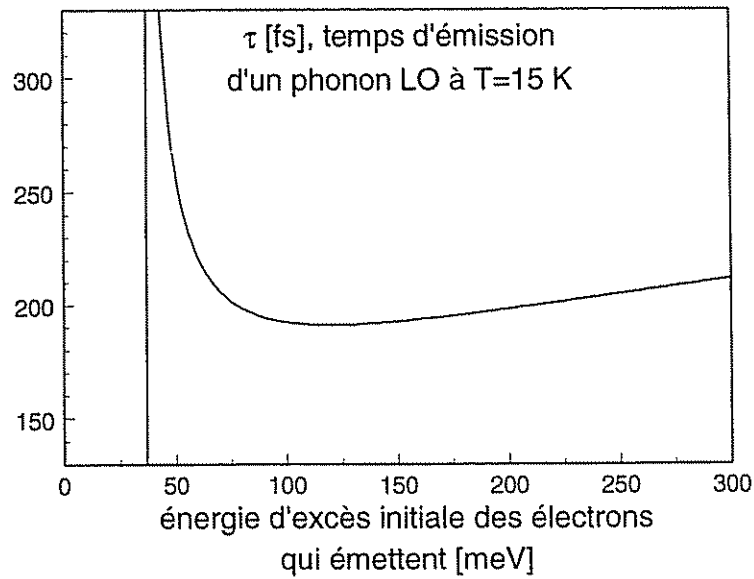


FIG. 3.4 – Temps caractéristique de l'émission d'un phonon LO en fonction de l'énergie d'excès initiale de l'électron, d'après la formule (3.11).

### Les répliques phonons

Le fait que les phonons optiques possèdent une énergie bien définie ( $\omega_{LO} = 36$  meV) explique l'existence des répliques phonons d'une distribution initialement piquée. Elles sont inobservables aux moyennes et fortes densités de nos expériences car elles sont détruites par les collisions entre porteurs (La figure 2.11 montre que la distribution évolue beaucoup pendant les 190 fs nécessaires à l'apparition de la première réplique), mais elles ont pu être mises en évidence pour des densités plus faibles, en particulier par Leitenstorfer *et al.* et Kash *et al.*, par différentes méthodes résolues en temps [27, 70] ou non [39, 71].

### Incertitude temps-énergie

La règle d'or de Fermi définit une probabilité d'émission par unité de temps, c'est-à-dire qu'elle prédit que la probabilité de trouver l'électron dans son état initial décroît en  $\mathcal{P}_i(t) = 1 - t/\tau$ . Mais ceci n'est vrai que pour des temps appartenant à un domaine bien limité : pour que le développement perturbatif à l'ordre 1 en  $H_{e-ph}$  dont elle résulte soit valable, il faut l'appliquer à des temps suffisamment courts, inférieurs à  $\tau$  ; au delà la probabilité d'émission diminue et tend vers 0. Il faut aussi que le temps ne soit pas trop court car elle s'applique

à des perturbations sinusoïdales : l'électron doit avoir le temps de sentir les oscillations du phonon. Il faut donc que  $t > 1/\omega_{LO}$ . Dans le cas de l'émission spontanée d'un photon par un atome, le domaine de temps où on peut appliquer la règle d'or est bien défini (typ. entre 1 fs et 1 ns). En revanche pour les phonons LO, le temps  $\tau$  (190 fs) est du même ordre de grandeur que la période de l'onde associée au phonon (113 fs). Cela signifie que l'électron perdrait ses 36 meV dès la première période d'oscillation du phonon : on ne peut pas considérer l'émission comme une perturbation sinusoïdale, comme l'exige la règle d'or de Fermi [72]<sup>5</sup>. Ce problème a été résolu ces dernières années grâce à des théories non-markoviennes comme la cinétique quantique : le calcul de la probabilité d'émission prend en compte l'ensemble du passé de l'électron et pas seulement son état à un instant donné qui serait supposé stationnaire [73, 74, 75, 76, 77, 70]. C'est ainsi qu'est expliquée dans une mesure pompe-sonde la diminution de la largeur d'une réplique donnée au fur-et-à-mesure qu'on retarde l'arrivée de la sonde [70]. Lorsqu'on a attendu suffisamment longtemps, la réplique retrouve la largeur de la distribution d'origine. On ne développera pas ici davantage l'application de ces théories au cas des phonons, car dans nos expériences les phonons ne jouent pas un rôle primordial aux premiers temps de la relaxation. Par contre, il faudra y revenir pour traiter convenablement les collisions.

### L'interaction trou-phonon LO

Cette description de l'interaction électron-phonon est aussi valable pour les trous. Les trous légers ont à peu près la même masse ( $0.082 m_0$ ) que les électrons ( $0.067 m_0$ ) ; ils ont donc à peu près la même énergie d'excès et la même probabilité d'émettre. En revanche, les trous lourds sont injectés dans nos expériences avec un excès d'énergie inférieur à l'énergie d'un phonon optique (36 meV), ce qui les empêche *a priori* d'émettre. Toutefois la densité est suffisamment grande pour rendre dominantes les collisions et la redistribution de l'énergie des électrons vers les trous peut leur conférer dans certains cas un excès suffisant comme le montre la figure 3.2. Pour une pompe à 1590 meV l'énergie moyenne des trous lourds passe ainsi de 13.7 meV à 44.7 meV. En plus, l'expression du taux d'émission (3.11) étant en  $\sqrt{m}$ , leur temps d'émission est 2.4 fois plus court que celui des électrons. Leur rôle est donc loin d'être négligeable.

---

5. Il ne faut pas conclure à un élargissement des répliques phonons, mais simplement que la règle d'or de Fermi est à la limite de son domaine de validité.

### Temps d'émission d'un phonon et temps de refroidissement

L'émission de phonons entraîne une perte d'énergie globale du système électrons-trous qui se manifeste par un refroidissement des distributions. Il faut cependant noter que le temps caractéristique de ce refroidissement n'est pas exactement le temps caractéristique de l'émission, et ce pour deux raisons :

Tout d'abord, le temps caractéristique du refroidissement doit être une moyenne commune des temps d'émission de phonons LO par les trois types de porteurs. En effet, nos expériences mettent en jeu des régimes où les collisions sont le processus dominant. Ceci implique qu'après la première étape de thermalisation et malgré les sauts d'énergie dûs à l'émission des phonons LO, les trois distributions de porteurs restent en permanence dans un quasi équilibre de Fermi-Dirac avec une température identique : le refroidissement est adiabatique. Et dans la mesure où  $f_e$  n'est pas trop proche de 1, on peut considérer que les distributions sont même de type Maxwell-Boltzmann. Dans ce cas, c'est aussi l'énergie moyenne qui est commune aux trois distribution (puisque  $E_{\text{moy}} = \frac{3}{2}kT$ ). On peut alors calculer un temps d'émission moyenné qui est de l'ordre de<sup>6</sup>  $0.68 \tau$ , soit environ 130 fs. En particulier, le refroidissement des électrons est accéléré par celui des trous lourds.

Ensuite, tous les porteurs ne participent pas au refroidissement. Seuls ceux bien au dessus du seuil de 36 meV peuvent émettre (voir fig. 3.4). Les autres, pour lesquels  $\tau$  diverge, tendent au contraire à garder constante la valeur de l'énergie moyenne et ralentissent le refroidissement. Ceci entraîne que le temps caractéristique du refroidissement se rallonge au fur-et-à-mesure de la relaxation : les porteurs tendent à s'accumuler en bas de bande et ils sont de moins en moins nombreux à émettre des phonons LO.

On peut essayer d'évaluer  $\tau$  à partir de la décroissance de l'énergie déduite des courbes expérimentales. La figure 3.5-gauche montre 20 spectres d'absorption différentielle correspondant à la relaxation d'une distribution de densité  $6.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  injectée avec un excès d'énergie des photons de 50 meV par rapport à la bande interdite. L'énergie moyenne est calculée en prenant le barycentre des énergies pondérées par l'intensité du signal qui est identifié à la distribution des électrons (c'est-à-dire que les effets coulombiens sont négligés). La décroissance de l'énergie en fonction du temps est tracée à droite, ainsi que le nombre des porteurs

---

6. Le temps moyen est obtenu par  $\left( \frac{N}{3\tau_{lh}} + \frac{2N}{3\tau_{hh}} + \frac{N}{\tau} \right) / \left( \frac{N}{3} + \frac{2N}{3} + N \right) = \frac{1}{0.68\tau}$  avec  $N$  : nombre de paires,  $\tau_{hh} = 2.38\tau$  et  $\tau_{lh} = 1.1\tau$  et en supposant que tous les porteurs sont susceptibles d'émettre.

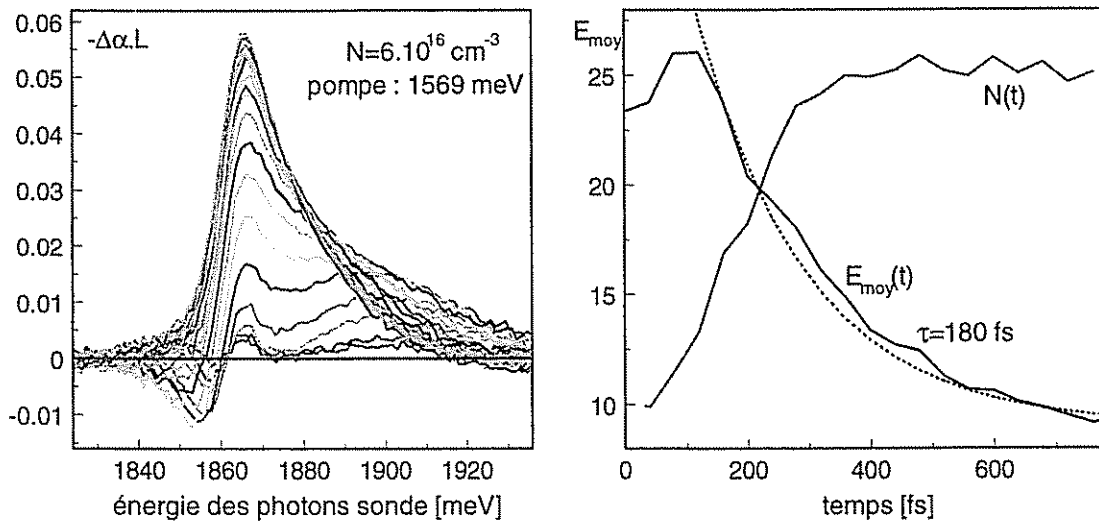


FIG. 3.5 – A gauche : 20 spectres d'absorption différentielle séparés de 40 fs. A droite : évolution du nombre d'électrons  $N(t)$  et de l'énergie d'excès moyenne  $E_{moy}(t)$ . En pointillé : exponentielle décroissante avec un temps caractéristique de 180 fs. (Ce graphe a été acquis avec l'ancienne installation, un oscillateur CPM amplifié par un laser à vapeur de cuivre.)

injectés (évalué comme indiqué au 2.4.2). Le fait que le nombre des porteurs reste constant après 350 fs nous indique que le système ne reçoit plus d'énergie par la lumière et que les seules variations de l'énergie moyenne sont dues à l'émission des phonons. Il ne faut donc pas s'intéresser aux temps inférieurs à 350 fs. On trouve alors un temps caractéristique pour la décroissance d'énergie de 180 fs. Ce temps est supérieur aux 130 fs calculées ci-avant, ce qui n'est pas surprenant puisqu'un grand nombre de porteurs sont en dessous du seuil d'émission (36 meV) et ne participent plus au refroidissement.

### 3.1.4 La recombinaison électron-trou

La recombinaison d'un électron avec un trou de même vecteur d'onde est un processus plus lent que ceux présentés précédemment, surtout à basse intensité, car il met en jeu de l'émission spontanée dont l'efficacité est proportionnelle à  $f_e \times f_h$ . Aux fortes densités, le nombre des recombinaisons augmente plus vite que cette loi, car l'émission devient stimulée, comme ceci a été mis en évidence dans des puits quantiques [49].

La figure 3.6 montre deux séries de spectres d'absorption différentielle portant sur une

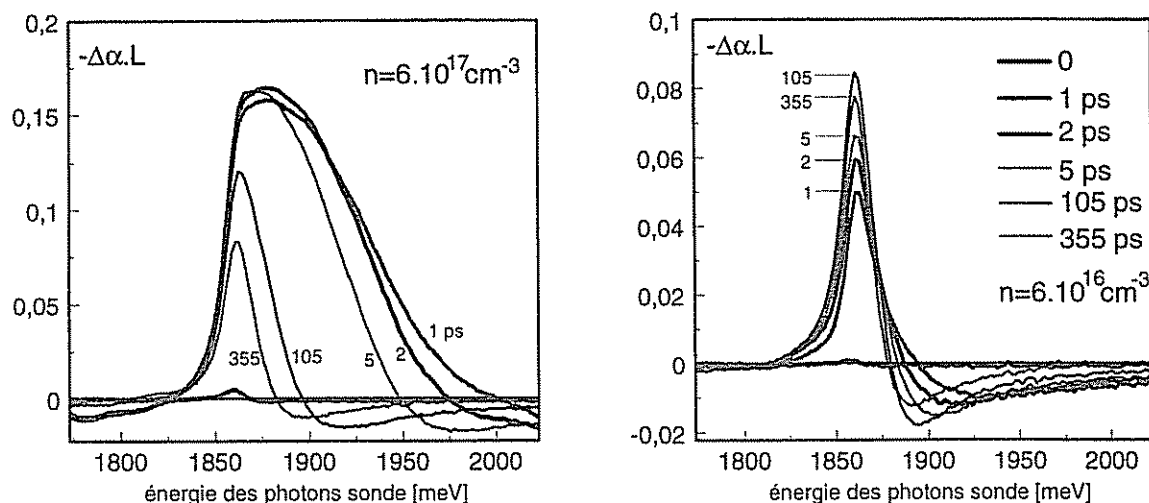


FIG. 3.6 – Spectres d'absorptions différentielles pour des longs délais. A gauche : à forte densité ( $6.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), à droite : pour une densité moyenne ( $6.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). La diminution des aires avec le temps reflète la recombinaison radiative entre porteurs.

plage de délais très longue. La diminution des aires des spectres reflète la diminution du nombre des porteurs et nous voyons qu'à une densité injectée moyenne ( $n=6.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), la recombinaison ne fait effet qu'après une centaine de picosecondes, alors qu'à forte densité, elle fait effet dès la deuxième picoseconde.

Pour ces raisons, nous ne tiendrons pas compte de ce processus dans les simulations que nous ferons des premiers temps de la redistribution.

### 3.1.5 Les transitions entre bandes de trous

Les trous légers peuvent se transformer en trous lourds. La transition peut se faire par émission d'un photon, car l'élément de matrice  $\langle hh_{\pm} | \vec{A} \cdot \vec{P} | lh_{\pm} \rangle$  n'est pas nul, ou par émission d'un phonon. La transition optique est cependant peu efficace, car il s'agit d'une émission spontanée encore moins probable que la recombinaison électron-trou.

La transition par émission d'un phonon optique est dominante et son temps caractéristique a été évalué entre 200 et 400 fs pour des densités comparables aux nôtres [78].

*Nous venons de décrire les principaux mécanismes par lesquels les électrons échangent de l'énergie dans un semiconducteur. En particulier, nous avons vu que leur importance est caractérisée par une échelle de temps qui dépend elle-même parfois de la densité injectée. Nous allons maintenant les utiliser pour modéliser la relaxation en les incluant dans l'équation de Boltzmann. Cependant pour simplifier, nous allons négliger la recombinaison et l'émission de phonons par potentiel de déformation en considérant une injection de densité moyenne.*

## 3.2 La relaxation traitée par l'équation de Boltzmann

### 3.2.1 Etablissement de l'équation de Boltzmann

L'équation de Boltzmann (1872) décrit par une équation différentielle du premier ordre en temps l'évolution d'un système composé d'un grand nombre de particules. Au lieu de repérer celles-ci par leur position  $\vec{r}_i$ , par leur impulsion  $\hbar\vec{k}_i$  et dans notre cas par un indice de bande  $n_i$ , l'équation de Boltzmann a pour principe de suivre leur fonction de distribution  $f_n(\vec{k}, \vec{r}, t)$ , c'est-à-dire de suivre l'occupation des états. Ceci a l'avantage de rendre soluble le traitement du très grand nombre de particules grâce à une approche statistique.

Le nombre de particules de type  $n$  ayant à un instant donné la position  $\vec{r}$  et l'impulsion  $\hbar\vec{k}$  à  $d\vec{r}.d\vec{k}$  près est :

$$\delta N_n = f_n(\vec{k}, \vec{r}, t) \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} d\vec{r} \quad \text{où } n = e, hh, lh \quad (3.12)$$

Sous l'action de forces extérieures macroscopiques, la position et l'impulsion de cet ensemble infinitésimal de particules vont varier. En notant  $\vec{F}$  la résultante de ces forces, les nouvelles position et impulsion sont :

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{v}.\delta t = \vec{r} + \frac{\hbar\vec{k}}{m_c}\delta t \quad \text{et } \vec{k}' = \vec{k} + \frac{1}{\hbar}\vec{F}\delta t \quad (3.13)$$

Comme le nombre de particules doit être conservé, il vient :

$$f_n(\vec{k}', \vec{r}', t + \delta t) d\vec{k}'.d\vec{r}' = f_n(\vec{k}, \vec{r}, t) d\vec{k}.d\vec{r} \quad (3.14)$$

Or en appliquant la transformation (3.13) aux éléments différentiels, il vient:

$$d\vec{k}'.d\vec{r}' = \left(d\vec{k} + \frac{1}{\hbar}d\vec{F}\delta t\right) \cdot \left(d\vec{r} + \frac{\hbar d\vec{k}}{m_c}\delta t\right) = d\vec{k}.d\vec{r} + \left(d\vec{r} \cdot \frac{d\vec{F}}{\hbar} + d\vec{k} \cdot \frac{\hbar d\vec{k}}{m_c}\right) \delta t + O(\delta t^2) \quad (3.15)$$

Le deuxième terme est nul en vertu de la conservation de l'énergie (théorème de l'énergie cinétique), ce qui donne:  $d\vec{k}'.d\vec{r}' = d\vec{k}.d\vec{r}$ . Ceci est en fait ni plus ni moins le théorème de Liouville appliqué à notre cas (Pour une démonstration plus générale, le lecteur se reportera à la référence [79]). Pour la fonction de distribution, il reste donc:  $f_n(\vec{k}', \vec{r}', t + \delta t) = f_n(\vec{k}, \vec{r}, t)$ , soit en différenciant:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{F}}{\hbar} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f + \frac{\hbar \vec{k}}{m_c} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f = 0 \quad (3.16)$$

Ceci est l'équation de Boltzmann. C'est une équation de transport très générale qui peut s'appliquer moyennant un terme de relaxation supplémentaire, par exemple à la diffusion d'un gaz d'électrons dans un conducteur (en donnant une expression de la conductivité) ou dans une jonction, comme pour les effets thermoélectriques Seebeck ou Peltier.

Cependant, notre cas est un peu particulier: tout d'abord, nous sommes en régime homogène (la taille de la tache de focalisation -déterminée à partir du profil des faisceaux comme indiqué à la fin du 2.3.2- est nettement supérieure au libre parcours moyen), ce qui permet de supprimer le terme en  $\vec{\nabla} f$ . Ensuite, nous n'appliquons pas de force extérieure macroscopique (telle due à un champ), ce qui fait disparaître le terme en  $\vec{F}$ . Enfin, nous avons jusqu'à présent négligé les collisions et les autres processus microscopiques décrits dans la section précédente. Pourtant ils transfèrent les électrons d'un état  $\vec{k}$  vers un autre état  $\vec{k}'$  et constituent ainsi un terme de relaxation qu'il faut rajouter aux autres termes de transport. Il faut aussi inclure l'injection des paires de porteurs par absorption de photons. L'équation de Boltzmann devient donc formellement:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{relax} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{inj} \quad (3.17)$$

Il reste maintenant à préciser les termes retenus parmi ceux énumérés ci-avant et à résoudre cette équation.

### 3.2.2 Le terme de relaxation

Notre but est de simuler numériquement une relaxation dans ses premiers instants et de confronter le résultat aux expériences. Pour simplifier les calculs, les seuls processus retenus



sont ceux qui dominent, en l'occurrence les collisions entre porteurs et l'émission de phonons optiques par les électrons.

### Le problème de l'écrantage

Lorsque l'intégrale de collisions a été établie dans la section 3.1.2, l'expression de la constante diélectrique  $\epsilon(q, \omega)$  n'avait pas été précisée. Celle-ci est pourtant augmentée à la suite de l'excitation des paires, car les porteurs injectés écrantent rapidement l'interaction coulombienne. La dépendance en  $\vec{q}$  correspond au fait que l'écrantage n'est pas homogène, et la dépendance en  $\omega$  traduit le fait que l'écrantage met un certain temps à se mettre en place, qu'il est "retardé".

Toutes les charges du cristal sont susceptibles de se polariser et participent à l'écrantage. Cependant, il est judicieux de séparer la contribution des porteurs injectés de celle des autres charges constamment présentes et de remplacer leur contribution par la constante diélectrique que nous aurions sans excitation  $\epsilon_\infty$ <sup>7</sup>. Le calcul de la contribution des charges injectées à partir des fonctions de distribution est loin d'être évident, car il s'agit d'un problème "à  $N$ -corps" (où  $N$  est le nombre d'électrons) : un électron qui contribue à un écrantage, est en fait lui-même écranté par les autres. Des approximations doivent donc être faites [80, 81, 82, 83].

L'approximation la plus courante est celle d'Hartree-Fock : la contribution de l'ensemble des électrons est moyennée si bien que le problème est ramené à des interactions entre deux électrons seulement. Ceci a l'avantage de conserver l'aspect auto-référent ("self consistent") du phénomène, puisque l'interaction entre les deux électrons en question est prise en compte dans la moyenne. L'expression de la constante diélectrique qui en résulte est la suivante :

$$\epsilon(q, \omega) = \epsilon_\infty - V_q^{ns} \sum_{n=c\pm, hh\pm, lh\pm; \vec{k}} \frac{f_{n, \vec{k}-\vec{q}} - f_{n, \vec{k}}}{\hbar(\omega + i\delta) + E_{n, \vec{k}-\vec{q}} - E_{n, \vec{k}}} \quad (3.18)$$

où  $V_q^{ns} = \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2}$  est le potentiel non-écranté,  $\delta$  un infiniment petit et où la somme porte sur les trois types de porteurs (on néglige les contributions interbandes). En outre, il est usuel de mettre  $\epsilon_\infty$  en facteur et d'écrire :

$$\epsilon(q, \omega) = \epsilon_\infty \epsilon_{inj} = \epsilon_\infty \left( 1 - V_q \sum_{n=c\pm, hh\pm, lh\pm; \vec{k}} \frac{f_{n, \vec{k}-\vec{q}} - f_{n, \vec{k}}}{\hbar(\omega + i\delta) + E_{n, \vec{k}-\vec{q}} - E_{n, \vec{k}}} \right) \quad (3.19)$$

7. Certains auteurs [66] prennent aussi en compte la contribution des ions et utilisent  $\epsilon_r$ , ce qui ne change pas grand chose tout en compliquant le calcul, car cette contribution dépend de la fréquence [66].

où cette fois,  $V_q = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty q^2}$  et où  $\epsilon_{inj}$  est la contribution à la constante diélectrique des porteurs photoinjectés.

On remarque au passage que la formule (3.19) coïncide avec la formule de Lindhard qui s'établit en faisant l'approximation de la phase aléatoire (RPA) [80, 19] (Ceci n'est plus vrai si l'on pousse l'approximation de Hartree-Fock à un ordre supérieur, en tenant compte des interactions à trois électrons, par exemple).

Il est possible de poursuivre la simplification moyennant de nouvelles approximations. Si nous considérons la limite en  $q \rightarrow 0$  de  $\epsilon(q, \omega)$  qui décrit l'écrantage moyen qui affecte collectivement les électrons, de façon homogène, alors la formule (3.19) prend la forme de Drude :

$$\epsilon_{inj}(0, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{où } \omega_p^2 = \sum_{n=e, hh, lh} \frac{N_n e^2}{m_n \epsilon_0 \epsilon_\infty} \text{ est la "pulsation plasma"} \quad (3.20)$$

avec  $N_{hh} = \frac{2}{3}N_e$  et  $N_{lh} = \frac{1}{3}N_e$  compte-tenu de la répartition des trous au moment de leur injection (Voir fin du 1.2.2).

La pulsation plasma correspond au temps typique de la mise en place de l'écrantage des charges injectées [84] et la présence de la masse effective au dénominateur indique que les trous lourds jouent un rôle moindre. Comme  $\omega_p$  est proportionnelle à la racine carrée de la densité injectée, l'écrantage se met en place plus rapidement aux fortes densités. Pour une densité de  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , nous avons typiquement  $2\pi/\omega_p = 360 \text{ fs}$ .

Un autre cas intéressant est celui de la limite en  $\omega \rightarrow 0$  de  $\epsilon(q, \omega)$ . Il correspond à la moyenne dans le temps de l'écrantage qui prend alors la forme de Debye-Hückel :

$$\epsilon_{inj}(q, 0) = 1 + \frac{q_0^2}{q^2} \quad \text{où } q_0^2 = -\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty} 2 \sum_{n=e, hh, lh, \vec{k}} \frac{\partial f_n [E_{n, \vec{k}}]}{\partial E_{n, \vec{k}}} \quad (3.21)$$

Dans le cas où  $f_n$  est une fonction de Fermi-Dirac de température  $T$ ,  $q_0^2 = \frac{N e^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty kT}$ , ce qui donne l'expression de Thomas-Fermi de l'écrantage.

Les premières simulations de relaxation utilisant l'équation de Boltzmann ont eu recours à un écrantage constant du type Thomas-Fermi [61, 63, 85] bien que les distributions soient hors-équilibre ; nous l'avons aussi utilisé dans la figure 3.3.b. Plus récemment, les simulations ont été réalisées avec un écrantage quasi-statique de Debye-Hückel [65], ou même dynamique en reprenant la formule de Lindhard [86, 64, 66]. Dans nos simulations, nous avons utilisé un écrantage de Debye-Hückel, sauf au tout début de l'injection où son annulation en l'absence de porteurs ferait diverger  $V_q$  et l'intégrale de collisions. Il est alors remplacé par une

valeur minimum statique, typiquement 5% de sa valeur finale (Thomas-Fermi). Ceci n'a pas d'incidence sur le calcul, car le nombre de porteurs affecté est négligeable.

### 3.2.3 Le terme d'injection

Nous considérons une impulsion gaussienne de puissance crête  $I$ , centrée sur  $\omega_0$ , de largeur à mi-hauteur  $\Delta\omega$ , de durée  $\Delta t$  et d'intensité maximale à l'instant  $t_0$ . Nous désignons par  $N_p$  le nombre total de paires devant être injectées au facteur de saturation près (il faut tenir compte de la diminution de l'absorption due à la présence des porteurs déjà injectés, d'où le facteur  $(1-f_e-f_h)$  dans (1.17) ou (3.22));  $N_p$  est aussi le nombre total de photons absorbés.

Le nombre de photons ayant la pulsation  $\omega$  à  $d\omega$  près absorbés par l'échantillon entre les instants  $t$  et  $t+dt$  est alors :

$$n_{ph.abs}(\omega, t)d\omega dt = N_p \frac{d\omega dt}{\Delta\omega \Delta t} \frac{4 \ln 2}{\pi} \exp \left[ - \left( \frac{(\omega - \omega_0)^2}{\Delta\omega^2} + \frac{(t - t_0)^2}{\Delta t^2} \right) 4 \ln 2 \right] (1 - f_e - f_h) \quad (3.22)$$

où nous avons supposé une injection isotrope.

Et la variation de la fonction de distribution consécutive à l'injection des porteurs s'écrit :

$$\left. \frac{\partial f_e(E_{e,\vec{k}})}{\partial t} \right|_{inj} = \left. \frac{\partial f_h(E_{h,\vec{k}})}{\partial t} \right|_{inj} = \frac{n_{ph.abs}(\omega, t)}{\rho_\alpha(E_{\alpha,\vec{k}})} \frac{d\omega}{dE_{\alpha,\vec{k}}} \quad (3.23)$$

où  $h = hh, lh$  et où  $\alpha$  désigne indifféremment les électrons et les trous, puisque  $\rho_e(E_e)dE_e = \rho_h(E_h)dE_h = \rho_{\vec{k}}(\vec{k})d^3k$ . Nous faisons aussi l'hypothèse que les masses effectives sont constantes, si bien que l'énergie d'excès des porteurs est liée à celle des photons par  $\hbar\omega - E_g = \frac{m_\alpha}{\mu_h} E_\alpha$ .

En outre, pour tenir compte de la répartition des photons absorbés entre les deux bandes de trous et conformément à la remarque de la fin du 1.2.2 nous devons pondérer l'expression (3.23) par un facteur  $\frac{1}{3}$  ( $\frac{2}{3}$ ) pour les trous légers (les trous lourds) qui reflète la différence de densité d'états.

### 3.2.4 Résultat : évolution de la fonction de distribution

Nous avons intégré numériquement l'équation de Boltzmann (3.17) pour une injection de  $5.10^{16}$  électrons avec l'écrantage quasi statique défini en (3.21) et le résultat est donné en figure 3.7. Sur la figure du haut, nous simulons la relaxation en tenant compte de l'émission de phonons LO et des collisions entre électrons seulement. Pour les figures du milieu et du

bas, nous tenons compte des interactions entre tous les types de porteurs (électrons, trous lourds et trous légers) en plus de l'émission de phonons LO.

Nous voyons que la redistribution a été considérablement accélérée par les collisions avec les trous qui font disparaître les structures piquées initiales avant même la fin de la pompe. Ceci s'explique essentiellement par la dépendance en  $m_e \times m_h$  de l'intégrale de collisions électron-trou<sup>8</sup>.

Nous constatons aussi la forte perte d'énergie moyenne des électrons et des trous légers au profit des trous lourds : les trois distributions ont la même température dès que celle-ci peut être définie à la fin de l'étape de thermalisation.

Cependant, la vitesse de disparition des structures piquées et celle de la perte d'énergie des électrons au profit des trous est exagérée si on la compare avec le résultat expérimental de la figure 3.9 (bas), p. 90. Ceci s'explique par le trop fort poids des collisions échangeant des petits moments dans l'intégrale de collisions lorsque les interactions ne sont pas encore beaucoup écrantées et que  $V_q$  tend à diverger. Nous verrons plus loin (p. 85) comment résoudre ce problème.

### 3.2.5 Critique de l'équation de Boltzmann

Le principal avantage de l'équation de Boltzmann provient de sa forme itérative qui se prête bien aux calculs sur ordinateur et qui permet d'atteindre l'équilibre de Fermi-Dirac avec une cinétique qui tient compte des différents processus. Cependant il convient maintenant de revenir sur les hypothèses sous-jacentes de cette équation. Les taux de transition entre états sont calculés d'après la règle d'or de Fermi, ce qui implique au moins deux choses :

D'une part, la règle d'or de Fermi définit un temps de vie  $\tau$  de l'électron dans un état initial donné  $E_i$ . Il représente le temps typique que l'électron met pour passer dans son état final sous l'action de la perturbation qui est supposée sinusoïdale. Pour être valable, la règle d'or suppose que la perturbation ait le temps de décrire plusieurs périodes pendant le temps  $\tau$ . *i.e.*, il faut donc que  $\tau \gg h/(E_i - E_f)$  [72]. Ceci est par exemple bien vérifié pour l'émission spontanée de lumière visible ( $1 \text{ ns} \gg 1 \text{ fs}$ ). Mais en ce qui concerne les phonons optiques, nous avons vu au paragraphe 3.1.3 que l'émission a lieu dès la première période du phonon. Nous sommes donc à la limite du domaine de validité de la règle d'or. Cela est encore plus vrai pour

---

8. L'intégrale de collisions (3.6) est en  $m_e^2 \times m_h^2 \times dE_2 dE'_1$ , c'est-à-dire simplement en  $m_e \times m_h$ .

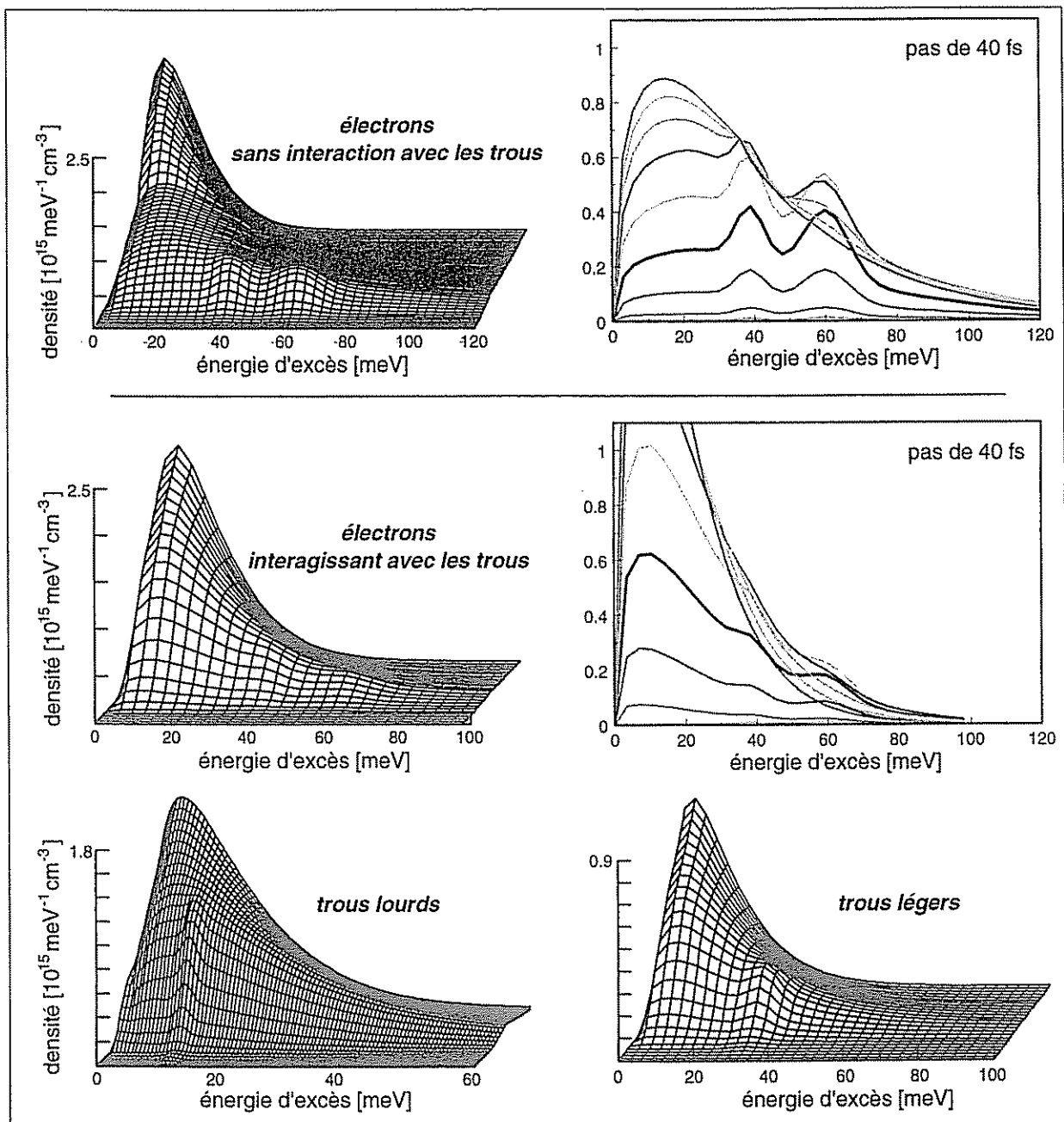


FIG. 3.7 – Relaxation simulée numériquement par l'équation de Boltzmann dans deux cas : en haut, seules les collisions entre les électrons sont possibles, ainsi que l'émission de phonons LO ; en bas (et au milieu), les trois types de porteurs interagissent et peuvent émettre des phonons LO. Pour les deux simulations, les densités sont de  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et la pompe est centrée à 1590 meV (soit 71 meV d'excès), avec une largeur de 17 meV et une durée à mi-hauteur de 120 fs. Pour les graphes avec les délais en perspective, les pas sont de 20 fs sauf pour celle du haut où les 10 derniers délais sont espacés de 200 fs. Les graphes des électrons ont aussi été tracés à droite sans la perspective de façon à mieux observer l'accélération de la thermalisation et le refroidissement par les trous.

les collisions entre porteurs : les collisions où le vecteur d'onde  $\vec{q}$  échangé est petit sont les processus les plus rapides ; la durée de vie du niveau donnée par la règle d'or est très brève, alors que le saut d'énergie (qui est petit à la mesure de  $q$ ) nécessite au contraire un temps plus long pour être bien résolu. Nous constatons donc une contradiction fondamentale dans l'application de la règle d'or à notre cas (indépendamment de son utilisation dans l'équation de Boltzmann) ; elle doit nous faire oublier la notion de "temps caractéristique" des processus.

D'autre part, l'établissement de la règle d'or que nous avons admis nécessite une intégration sur les états passés du système (voir par exemple [72]). Nous avons vu que pour que la perturbation puisse être considérée sinusoïdale, le temps d'intégration est d'au moins  $\hbar/(E_i - E_f)$ . Dans les cas d'école, le système est en général considéré comme isolé. Dans notre cas, les électrons ne sont évidemment pas isolés et nous devons tenir compte du fait que l'état final a une certaine probabilité d'être déjà occupé (d'où la présence du  $1 - f_e(E_f)$  dans les expressions des taux de transition). Le recours à la règle d'or implique donc que nous admettions que la distribution reste constante tout le temps de la transition. Mais ceci n'est pas exacte pour nos expériences où les densités sont moyennes et fortes : pour l'émission de phonons LO, par exemple, le temps pour résoudre une période d'oscillation est de 113 fs. Or nous voyons sur les spectres d'absorption différentielle que la distribution des électrons a varié sensiblement sur cette durée, ce qui suggère que l'électron qui est en train d'émettre est beaucoup bousculé. Plus précisément, ce qui est gênant, c'est que le nombre de collisions dépeuplant un état donné ne compense pas le nombre des collisions peuplant un état (à cause de la relaxation). Ceci n'est plus un problème lorsque l'équilibre de Fermi-Dirac est atteint et que  $f_e$  est constant.

*Le fait que le calcul de la probabilité de transition par unité de temps requiert une intégration sur le passé de la distribution sur un temps inversement proportionnel au saut d'énergie opéré, et que la distribution a évolué pendant ce temps est en contradiction avec le caractère markovien de l'équation de Boltzmann qui traite les collisions et l'émission des phonons comme si ces processus étaient instantanés et successifs. Dans la suite, nous allons développer une approche qui tient compte de ces "effets de mémoire" et qui du même coup tient compte de l'incertitude temps-énergie. Comme les termes de relaxation seront calculés à partir d'une équation dérivée de celle de Schrödinger ou d'Heisenberg, cette approche sera qualifiée de "cinétique quantique".*

### 3.3 La relaxation traitée par les équations de Bloch pour semiconducteurs

L'établissement de l'intégrale de collisions dans le cadre de la cinétique quantique se fait habituellement avec le formalisme des fonctions de Keldysh-Green qui a l'avantage d'être élégant et souple [18, 87, 88]. Ici, nous voulons donner le principe du calcul sans introduire de nouveau formalisme et nous allons pour cela reprendre celui utilisé dans la partie 1.3.2 pour les équations de Bloch pour semiconducteurs.

Plus précisément, nous allons nous intéresser aux termes que nous avons laissé de côté lorsque nous avons fait l'approximation de Hartree-Fock. Il s'agissait de moyennes de produits de quatre opérateurs que nous scindions en deux pour faire apparaître les termes de polarisation et de population. D'une façon générale, les termes oubliés dans une telle opération correspondent à des corrélations entre l'évolution des différents opérateurs inclus dans la moyenne. Dans notre cas, ce sont bien-sûr les interactions entre les particules qui créent ces corrélations. C'est ce que nous allons expliciter dans cette section.

### 3.3.1 Dérivation du terme de relaxation

Pour obtenir les termes de relaxation dans le cadre de la cinétique quantique, il est fortement conseillé de se placer dans la représentation d'interaction [89]. Elle diffère de celle d'Heisenberg par le fait que la dépendance en temps des opérateurs ne contient que leur évolution libre. Un opérateur  $A(t)$  (dépendant éventuellement du temps) est redéfini par :

$$\tilde{A}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0 \cdot (t-t_0)} A(t) e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 \cdot (t-t_0)} \quad (3.24)$$

où  $H_0$  a été défini en (1.25) et où  $t_0$  est une origine des temps arbitraire. On a en particulier pour l'opérateur annihilation :  $\tilde{a}_k(t) = a_k \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}E_{e,k} \cdot t}$ .

Dans le premier chapitre où ont été établis les termes cohérents des équations de Bloch, le choix de la représentation n'avait pas beaucoup d'importance, puisque tous les termes oscillaient en phase. En revanche, le point de vue d'interaction a l'avantage de donner facilement un développement formel en puissance du hamiltonien d'interaction  $V_{cc}$  défini en (1.25) (nous laissons tomber  $V_{opt}$  qui n'intervient pas pour la description des collisions). Ainsi l'équation d'évolution de l'opérateur densité devient :

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = [\tilde{V}_{cc}(t), \tilde{\rho}(t)] \quad (3.25)$$

La présence de  $\tilde{\rho}(t)$  dans le commutateur permet d'obtenir un développement formel de  $\tilde{\rho}(t)$  à des ordres plus élevés en  $V_{cc}$ . Il faut pour cela intégrer formellement (3.25) :

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\rho}(t_0) + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' [\tilde{V}_{cc}(t'), \tilde{\rho}(t')] \quad (3.26)$$

et réinjecter (3.26) dans (3.25) :

$$\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\tilde{V}_{cc}(t), \tilde{\rho}(t_0)] - \frac{1}{\hbar^2} \left[ \tilde{V}_{cc}(t), \int_{t_0}^t dt' [\tilde{V}_{cc}(t'), \tilde{\rho}(t')] \right] \quad (3.27)$$

Ici encore, la présence de  $\tilde{\rho}(t')$  dans le terme de droite permet d'itérer le développement. Mais nous pouvons à présent nous arrêter, expliciter le double commutateur et moyennant quelques approximations obtenir ainsi le développement de  $\tilde{\rho}(t)$  à l'ordre 2 en  $V_{cc}$ .

Le commutateur intérieur a déjà été calculé au premier chapitre et il avait donné les produits de 4 opérateurs de (1.31). La seule différence est que ces termes dépendent maintenant de  $t'$ . L'application du second commutateur à ces termes fait apparaître des produits de six opérateurs.



On peut alors repasser à  $\rho(t)$  en remplaçant les  $\tilde{a}_k(t)$  par les  $a_k \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_{e,k} \cdot t}$  (*idem* pour les  $\tilde{a}_k^\dagger$ ,  $\tilde{b}_k$  et  $\tilde{b}_k^\dagger$ ).

Dans la partie 1.3.2, le calcul avait été illustré en prenant l'exemple du dernier quadruple produit de l'équation de la polarisation (1.31):  $b_{-\vec{k}} b_{-\vec{k}'+\vec{q}} b_{-\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}-\vec{q}}$ . De la même façon, on ne donnera pas ici les étapes des calculs pour tous les termes et on se focalisera plutôt sur ce même dernier terme. Parmi les produits issus du commutateur avec le dernier terme de  $V_{cc}$ , on obtient par exemple le terme  $\sum_{\vec{k}', \vec{k}_1, \vec{q}, \vec{q}_1} b_{-\vec{k}+\vec{q}_1} a_{\vec{k}-\vec{q}} b_{-\vec{k}'+\vec{q}} a_{\vec{k}_1} b_{-\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}_1+\vec{q}_1}^\dagger$  dont on prend la moyenne.

Comme au 1.3.2, on ne garde que les termes dominants. Ils correspondent pour ce terme à  $\vec{q}_1 = \vec{q}$  et  $\vec{k}_1 = \vec{k}' - \vec{q}$ , et valent alors après factorisation:  $\sum_{\vec{k}', \vec{q}} P_{\vec{k}-\vec{q}}(t') P_{\vec{k}'+\vec{q}}(t') P_{\vec{k}}^*(t')$  (où on a échangé  $\vec{k}'$  et  $-\vec{k}'$  et utilisé le fait que  $P_{\vec{k}} = P_{-\vec{k}}$ ). La dépendance temporelle de ce terme est en  $e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{h,\vec{k}} + E_{h,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{h,\vec{k}'} + E_{e,|\vec{k}-\vec{q}|})(t-t')}$ .

En fin de compte, le calcul des commutateurs des autres produits de quatre opérateurs du système (1.31) donne les termes de relaxation de (1.32) suivants:

$$\left. \frac{\partial f_{e,\vec{k}}(t)}{\partial t} \right|_{rel} = \frac{2}{\hbar^2} \sum_{\vec{q} \neq \vec{0}, \vec{k}'} \int_{-\infty}^t dt' V_q^2 [ \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} & \left( 1 - f_{e,\vec{k}}(t') \right) \left( 1 - f_{e,\vec{k}'}(t') \right) f_{e,\vec{k}-\vec{q}}(t') f_{e,\vec{k}'+\vec{q}}(t') e^{\frac{i}{\hbar} \Delta E_{ee} \cdot (t-t')} \quad (a) \\ & + \left( 1 - f_{e,\vec{k}}(t') \right) \left( 1 - f_{e,\vec{k}'}(t') \right) f_{e,\vec{k}-\vec{q}}(t') f_{e,\vec{k}'+\vec{q}}(t') e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta E_{ee} \cdot (t-t')} \\ & + f_{e,\vec{k}}(t') f_{e,\vec{k}'}(t') \left( 1 - f_{e,\vec{k}-\vec{q}}(t') \right) \left( 1 - f_{e,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \right) e^{\frac{i}{\hbar} \Delta E_{ee} \cdot (t-t')} \\ & + f_{e,\vec{k}}(t') f_{e,\vec{k}'}(t') \left( 1 - f_{e,\vec{k}-\vec{q}}(t') \right) \left( 1 - f_{e,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta E_{ee} \cdot (t-t')} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + \left( 1 - f_{e,\vec{k}}(t') \right) \left( 1 - f_{h,\vec{k}'}(t') \right) f_{e,\vec{k}-\vec{q}}(t') f_{h,\vec{k}'+\vec{q}}(t') e^{\frac{i}{\hbar} \Delta E_{eh} \cdot (t-t')} \quad (b) \\ & + \left( 1 - f_{e,\vec{k}}(t') \right) \left( 1 - f_{h,\vec{k}'}(t') \right) f_{e,\vec{k}-\vec{q}}(t') f_{h,\vec{k}'+\vec{q}}(t') e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta E_{eh} \cdot (t-t')} \\ & + f_{e,\vec{k}}(t') f_{h,\vec{k}'}(t') \left( 1 - f_{e,\vec{k}-\vec{q}}(t') \right) \left( 1 - f_{h,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \right) e^{\frac{i}{\hbar} \Delta E_{eh} \cdot (t-t')} \\ & + f_{e,\vec{k}}(t') f_{h,\vec{k}'}(t') \left( 1 - f_{e,\vec{k}-\vec{q}}(t') \right) \left( 1 - f_{h,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta E_{eh} \cdot (t-t')} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + \left( f_{e,\vec{k}}(t') - f_{e,\vec{k}-\vec{q}}(t') \right) P_{\vec{k}'+\vec{q}}(t') P_{\vec{k}}^*(t') e^{\frac{i}{\hbar} \Delta E_{ee} \cdot (t-t')} \quad (c) \\ & + \left( f_{e,\vec{k}}(t') - f_{e,\vec{k}-\vec{q}}(t') \right) P_{\vec{k}'+\vec{q}}(t') P_{\vec{k}}^*(t') e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta E_{eh} \cdot (t-t')} \\ & + \left( f_{e,\vec{k}}(t') - f_{e,\vec{k}-\vec{q}}(t') \right) P_{\vec{k}'+\vec{q}}^*(t') P_{\vec{k}}(t') e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta E_{ee} \cdot (t-t')} \\ & + \left( f_{e,\vec{k}}(t') - f_{e,\vec{k}-\vec{q}}(t') \right) P_{\vec{k}'+\vec{q}}^*(t') P_{\vec{k}}(t') e^{\frac{i}{\hbar} \Delta E_{eh} \cdot (t-t')} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + P_{\vec{k}}(t') P_{\vec{k}-\vec{q}}^*(t') \left( f_{e,\vec{k}'}(t') - f_{e,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \right) e^{\frac{i}{\hbar} \Delta E_{hc} \cdot (t-t')} \quad (d) \\ & + P_{\vec{k}}(t') P_{\vec{k}-\vec{q}}^*(t') \left( f_{h,\vec{k}'}(t') - f_{h,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta E_{hh} \cdot (t-t')} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + P_{\vec{k}}^*(t') P_{\vec{k}-\vec{q}}(t') \left( f_{e,\vec{k}'}(t') - f_{e,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta E_{he} (t-t')} \\
& + P_{\vec{k}}^*(t') P_{\vec{k}-\vec{q}}(t') \left( f_{h,\vec{k}'}(t') - f_{h,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \right) e^{\frac{i}{\hbar} \Delta E_{hh} (t-t')} \Big]
\end{aligned}$$

où  $\Delta E_{ii'} = E_{i,k} - E_{i,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{i',k'} - E_{i',|\vec{k}'+\vec{q}|}$  et où nous avons introduit et retranché des quadruples produits tels que  $f_{i,\vec{k}} f_{i',\vec{k}'} f_{i,\vec{k}-\vec{q}} f_{i',\vec{k}'+\vec{q}}$  de façon à mettre en évidence les processus comblant l'état  $\vec{k}$  et le vidant.

On obtient de la même façon le terme de relaxation de  $f_{h,\vec{k}}$ . Le terme de relaxation des polarisations vaut quant à lui :

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial P_{\vec{k}}(t)}{\partial t} \right|_{rel} &= \frac{2}{\hbar^2} \sum_{\vec{q} \neq \vec{0}, \vec{k}'} \int_{-\infty}^t dt' V_q^2 [ \quad (3.29) \\
& - P_{\vec{k}}(t') f_{e,\vec{k}-\vec{q}}(t') f_{e,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \left( 1 - f_{e,\vec{k}'}(t') \right) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{e,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{h,k} + E_{e,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{e,k'}) (t-t')} \quad (e) \\
& - P_{\vec{k}}(t') \left( 1 - f_{e,\vec{k}-\vec{q}}(t') \right) f_{e,\vec{k}'}(t') \left( 1 - f_{e,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \right) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{e,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{h,k} + E_{e,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{e,k'}) (t-t')} \\
& - P_{\vec{k}}(t') f_{e,\vec{k}-\vec{q}}(t') f_{h,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \left( 1 - f_{h,\vec{k}'}(t') \right) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{e,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{h,k} + E_{h,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{h,k'}) (t-t')} \\
& - P_{\vec{k}}(t') \left( 1 - f_{e,\vec{k}-\vec{q}}(t') \right) f_{h,\vec{k}'}(t') \left( 1 - f_{h,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \right) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{e,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{h,k} + E_{h,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{h,k'}) (t-t')} \\
& - P_{\vec{k}}(t') f_{h,\vec{k}-\vec{q}}(t') f_{e,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \left( 1 - f_{e,\vec{k}'}(t') \right) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{h,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{e,k} + E_{e,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{e,k'}) (t-t')} \quad (f) \\
& - P_{\vec{k}}(t') \left( 1 - f_{h,\vec{k}-\vec{q}}(t') \right) \left( 1 - f_{e,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \right) f_{e,\vec{k}'}(t') e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{h,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{e,k} + E_{e,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{e,k'}) (t-t')} \\
& - P_{\vec{k}}(t') f_{h,\vec{k}-\vec{q}}(t') f_{h,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \left( 1 - f_{h,\vec{k}'}(t') \right) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{h,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{e,k} + E_{h,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{h,k'}) (t-t')} \\
& - P_{\vec{k}}(t') \left( 1 - f_{h,\vec{k}-\vec{q}}(t') \right) \left( 1 - f_{h,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \right) f_{h,\vec{k}'}(t') e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{h,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{e,k} + E_{h,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{h,k'}) (t-t')} \\
& + P_{\vec{k}-\vec{q}}(t') f_{e,\vec{k}}(t') f_{e,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \left( 1 - f_{e,\vec{k}'}(t') \right) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{e,k} + E_{h,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{e,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{e,k'}) (t-t')} \quad (g) \\
& + P_{\vec{k}-\vec{q}}(t') \left( 1 - f_{e,\vec{k}}(t') \right) f_{e,\vec{k}'}(t') \left( 1 - f_{e,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \right) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{e,k} + E_{h,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{e,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{e,k'}) (t-t')} \\
& + P_{\vec{k}-\vec{q}}(t') f_{e,\vec{k}}(t') f_{h,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \left( 1 - f_{h,\vec{k}'}(t') \right) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{e,k} + E_{h,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{h,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{h,k'}) (t-t')} \\
& + P_{\vec{k}-\vec{q}}(t') \left( 1 - f_{e,\vec{k}}(t') \right) f_{h,\vec{k}'}(t') \left( 1 - f_{h,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \right) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{e,k} + E_{h,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{h,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{h,k'}) (t-t')} \\
& + P_{\vec{k}-\vec{q}}(t') f_{h,\vec{k}}(t') f_{e,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \left( 1 - f_{e,\vec{k}'}(t') \right) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{h,k} + E_{e,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{e,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{e,k'}) (t-t')} \quad (h) \\
& + P_{\vec{k}-\vec{q}}(t') \left( 1 - f_{h,\vec{k}}(t') \right) \left( 1 - f_{e,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \right) f_{e,\vec{k}'}(t') e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{h,k} + E_{e,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{e,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{e,k'}) (t-t')} \\
& + P_{\vec{k}-\vec{q}}(t') f_{h,\vec{k}}(t') f_{h,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \left( 1 - f_{h,\vec{k}'}(t') \right) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{h,k} + E_{e,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{h,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{h,k'}) (t-t')} \\
& + P_{\vec{k}-\vec{q}}(t') \left( 1 - f_{h,\vec{k}}(t') \right) \left( 1 - f_{h,\vec{k}'+\vec{q}}(t') \right) f_{h,\vec{k}'}(t') e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{h,k} + E_{e,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{h,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{h,k'}) (t-t')} \\
& + P_{\vec{k}}(t') P_{\vec{k}'+\vec{q}}(t') P_{\vec{k}'}^*(t') e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{e,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{h,k} + E_{h,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{h,k'}) (t-t')} \quad (i) \\
& - P_{\vec{k}-\vec{q}}(t') P_{\vec{k}'+\vec{q}}(t') P_{\vec{k}'}^*(t') e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{e,k} + E_{h,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{h,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{h,k'}) (t-t')} \\
& + P_{\vec{k}}(t') P_{\vec{k}'+\vec{q}}(t') P_{\vec{k}'}^*(t') e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{h,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{e,k} + E_{e,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{e,k'}) (t-t')} \\
& - P_{\vec{k}-\vec{q}}(t') P_{\vec{k}'+\vec{q}}(t') P_{\vec{k}'}^*(t') e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{h,k} + E_{e,|\vec{k}-\vec{q}|} + E_{e,|\vec{k}'+\vec{q}|} - E_{e,k'}) (t-t')}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + P_{\vec{k}}(t') P_{\vec{k}'+\vec{q}}(t') P_{\vec{k}}^*(t') e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{e,|\vec{k}-\vec{q}}+E_{h,k}+E_{e,|\vec{k}'+\vec{q}}-E_{e,k'}) (t-t')} \\
& - P_{\vec{k}-\vec{q}}(t') P_{\vec{k}'+\vec{q}}(t') P_{\vec{k}}^*(t') e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{e,k}+E_{h,|\vec{k}-\vec{q}}+E_{e,|\vec{k}'+\vec{q}}-E_{e,k'}) (t-t')} \\
& + P_{\vec{k}}(t') P_{\vec{k}'+\vec{q}}(t') P_{\vec{k}'}^*(t') e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{h,|\vec{k}-\vec{q}}+E_{e,k}+E_{h,|\vec{k}'+\vec{q}}-E_{h,k'}) (t-t')} \\
& - P_{\vec{k}-\vec{q}}(t') P_{\vec{k}'+\vec{q}}(t') P_{\vec{k}'}^*(t') e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{h,k}+E_{e,|\vec{k}-\vec{q}}+E_{h,|\vec{k}'+\vec{q}}-E_{h,k'}) (t-t')} \Big]
\end{aligned}$$

Les termes (a) et (b) de l'équation (3.28) décrivent les collisions entre les électrons et les trous. Nous allons voir dans la suite que ce sont les seuls de cette longue liste que l'on retrouve dans l'équation de Boltzmann. La raison en est que ce sont les seuls où n'apparaissent pas les polarisations (qui ne sont pas prises en compte dans l'équation de Boltzmann). Les termes (c) et (d) correspondent à des interactions entre un électron et une onde de polarisation dont le vecteur d'onde  $\vec{k}'$  serait dévié de  $\vec{q}$ . Les termes (e-f-g-h) de l'équation (3.29) décrivent la diffusion de la polarisation par les porteurs et le terme (i) l'interaction des polarisations entre elles.

### Les effets de mémoire

Les expressions (3.28) et (3.29) mettent en évidence des “effets de mémoires” dans les processus de relaxation : le taux de collision à un instant donné dépend du passé de la distribution. Toutefois, le fait d'avoir tronqué le développement (3.27) peut entraîner des valeurs négatives ou supérieures à un pour les fonctions de distribution [90, 87], car l'absence des termes d'ordre supérieur finit par se faire sentir aux temps longs. Une solution consiste à introduire artificiellement une “profondeur de mémoire”, typiquement sous la forme d'une partie imaginaire aux énergies, ce qui donne une exponentielle décroissante  $e^{-\gamma(t-t')}$  dans l'intégrale de collisions. Toutefois, une autre solution permet de se passer du choix arbitraire de  $\gamma$  en effectuant le calcul sur une durée suffisamment courte. C'est celle-ci qui sera retenue pour la simulation qui terminera cette section.

Dans la suite, les termes de collisions entre porteurs vont être plus particulièrement étudiés. Les termes (a) et (b) de (3.28) peuvent être regroupés deux-à-deux par conjugués :

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial f_{i,\vec{k}}(t)}{\partial t} \right|_{\text{coll}} &= -\frac{4}{\hbar^2} \sum_{i', \vec{q} \neq 0, \vec{k}'} \int_{-\infty}^t dt' V_q^2 \cos \left[ \frac{t-t'}{\hbar} (E_{i,k} + E_{i',k'} - E_{i,|\vec{k}-\vec{q}} - E_{i',|\vec{k}'+\vec{q}}) \right] \\
&\times (f_{i,\vec{k}}(t') f_{i',\vec{k}'}(t') [1 - f_{i,|\vec{k}-\vec{q}}(t')] [1 - f_{i',|\vec{k}'+\vec{q}}(t')] - f_{i,|\vec{k}-\vec{q}}(t') f_{i',\vec{k}'+\vec{q}}(t') [1 - f_{i,\vec{k}}(t')] [1 - f_{i',\vec{k}'}(t')])
\end{aligned} \quad (3.30)$$

où  $i, i' = e, h$ . Cette expression ressemble à celle utilisée dans l'équation de Boltzmann (3.5), on reconnaît notamment dans la parenthèse la différence des produits de  $f_{i,\vec{k}}$  qui correspond aux collisions qui dépeuplent et peuplent l'état  $\vec{k}$ . Mais la distribution de Dirac qui assure la conservation de l'énergie dans la règle d'or de Fermi est ici remplacée par un cosinus : la conservation de l'énergie n'est pas parfaitement conservée car les distributions de porteurs n'ont pas été indéfiniment telle qu'elles sont à l'instant  $t$ . Ceci reflète l'incertitude temps-énergie.

En faisant quelques approximations supplémentaires, il est possible d'établir un lien entre les deux approches.

### Remarque : lien avec l'équation de Boltzmann

Comme indiqué à la fin du 3.2.5, l'équation de Boltzmann suppose que la collision est instantanée. Ce qui se traduit dans (3.30) par le fait que les distributions n'évoluent pas pendant l'interaction :  $f_{i,\vec{k}}(t') \rightarrow f_{i,\vec{k}}(t)$ . Ceci permet de sortir ces termes de l'intégrale et de la calculer :

$$\int_T^t dt' \cos \left[ \frac{t-t'}{\hbar} \Delta E_{ii'} \right] = -(t-T) \frac{\sin \left[ \frac{t-T}{\hbar} \Delta E_{ii'} \right]}{\left[ \frac{t-T}{\hbar} \Delta E_{ii'} \right]} = -(t-T) \text{sinc} \left[ \frac{t-T}{\hbar} \Delta E_{ii'} \right] \quad (3.31)$$

où  $T$  est un instant arbitrairement reculé pour effectuer le calcul. Le sinus cardinal peut être vu comme une fonction de l'énergie  $\Delta E_{ii'}$  d'autant plus piquée que  $t-T$  est grand. Si on fait maintenant tendre  $t \rightarrow +\infty$  et  $T \rightarrow -\infty$ , alors le sinus cardinal finit par se comporter comme une distribution de Dirac (précédée du facteur de normalisation  $\frac{\pi\hbar}{2(t-T)}$ ). Ce qui donne pour le terme de collisions :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f_{i,\vec{k}}(t)}{\partial t} \right|_{coll} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i', \vec{q} \neq 0, \vec{k}'} V_q^2 \delta(E_{i,\vec{k}} + E_{i',\vec{k}'} - E_{i,|\vec{k}-\vec{q}|} - E_{i',|\vec{k}'+\vec{q}|}) \\ &\times \left( f_{i,\vec{k}}(t) f_{i',\vec{k}'}(t) [1 - f_{i,\vec{k}-\vec{q}}(t)] [1 - f_{i',\vec{k}'+\vec{q}}(t)] - f_{i,\vec{k}-\vec{q}}(t) f_{i',\vec{k}'+\vec{q}}(t) [1 - f_{i,\vec{k}}(t)] [1 - f_{i',\vec{k}'}(t)] \right) \end{aligned} \quad (3.32)$$

On retrouve ainsi l'expression du taux de collisions issu de la règle d'or de Fermi (3.5).

### 3.3.2 Astuces pour la résolution numérique des équations de Bloch

La résolution des équations de Bloch pour semiconducteurs avec le terme de relaxation non-markovien (3.30) a été effectuée dans le cadre d'une collaboration [52] par L. Bányaï, D.

B. Tran Thoai et H. Haug de l'Institut de Physique Théorique de l'Université de Francfort. Elle comporte plusieurs transformées de Fourier et des intégrales multiples, ce qui a rendu nécessaire un certain nombre de simplifications que nous allons énoncer et justifier.

Les termes (a-b) de collisions entre les porteurs de l'intégrale de relaxation (3.28) ont été pris en compte dans le calcul, mais les termes (c-d) qui correspondent aux collisions entre les porteurs et les ondes de polarisation ont été négligés. Des calculs similaires portant sur l'émission de phonons LO ont montré qu'ils étaient effectivement sans influence sur le résultat final.

Par ailleurs, les termes de relaxation des polarisations (e-i de 3.29) ont été remplacés par une constante de temps phénoménologique  $T_2$  :

$$\left. \frac{\partial P_{\vec{k}}(t)}{\partial t} \right|_{rel} = -\frac{1}{T_2} P_{\vec{k}}(t) \quad (3.33)$$

qui dépend essentiellement de la densité injectée (nous avons  $T_2 = 130$  fs pour  $n = 6.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Cette approximation est justifiée *a posteriori* par le fait que le résultat du calcul ne dépend pas du choix de  $T_2$  dans la mesure où celui-ci est supérieur à - ou de l'ordre de la durée de la pompe (130 fs aussi).

En conclusion, seuls les termes de population qui sont les plus importants ont été pris en compte correctement ; les autres termes ont pu être simplifiés sans que cela affecte le résultat du calcul.

### Se restreindre aux densités moyennes

Le  $T_2$  est d'autant plus court que la densité injectée est forte ; il faut donc veiller à ne pas injecter un trop grand nombre de porteurs pour rester dans le domaine de validité de l'approximation du temps de relaxation phénoménologique ( $T_2 \geq T_{pompe}$ ).

En outre, la troncature du développement aux termes en  $V_q^2$  implique que les termes suivants sont considérés comme négligeables. Ceci reste vrai lorsque les collisions sont peu nombreuses, c'est-à-dire lorsque la densité injectée est suffisamment faible ( $f_e \ll 1$ ).

Par ailleurs, l'émission de phonons devrait normalement aussi être traitée en incluant les effets de mémoire. Ceci alourdirait encore le calcul et nous préférons nous placer dans un régime où ce processus est négligeable devant les collisions entre les porteurs (de même que d'autres calculs ont été effectués à basse densité pour tenir compte des phonons LO et négliger les interactions entre porteurs [77, 70]) : la densité de porteurs retenue pour la simulation

numérique doit ainsi être suffisamment élevée (typiquement, supérieure à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). En outre, nous effectuons le calcul sur les premiers temps de la relaxation, durée pendant laquelle les phonons n'ont pratiquement pas le temps d'être émis.

La densité de  $5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  que nous avons prise pour l'intégration de l'équation de Boltzmann est un bon compromis.

### L'écrantage et le problème des échanges de petits vecteurs d'onde $\vec{q}$

Comme cela a été vu à la fin du 3.2.2 ou dans la Réf. [84], l'écrantage dû à l'injection des paires électron-trou met un certain temps à se mettre en place. Le calcul de la relaxation peut donc être simplifié en le négligeant pendant la première période plasma. Dans notre cas ( $n = 5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) elle vaut environ 360 fs, ce qui justifie qu'en faisant porter le calcul sur les premières 300 fs, on puisse prendre  $\epsilon(q, \omega) = \epsilon_r$ .

Le fait de prendre une constante diélectrique indépendante du vecteur d'onde entraîne la divergence du potentiel  $V_q = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r q^2}$  aux petits vecteurs d'onde. Mais contrairement à l'équation de Boltzmann, ceci ne pose pas de problème lors du calcul de l'intégrale (3.30). En effet, dans les deux approches la divergence du carré du potentiel (en  $\frac{1}{q^4}$ ) est partiellement compensée par le fait que le nombre d'états concernés est en  $\int q^2 dq$ . Ensuite, il est possible de regrouper les termes de population en  $(f_{i,\vec{k}} - f_{i,\vec{k}-\vec{q}}) f_{i',\vec{k}'} (1 - f_{i',\vec{k}'+\vec{q}})$ , et de faire un développement limité du premier facteur :

$$(f_{i,\vec{k}} - f_{i,\vec{k}-\vec{q}}) = q \cdot (\vec{e}_q \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}}) f_{i,\vec{k}} - \frac{1}{2} q^2 (\vec{e}_q \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}})^2 f_{i,\vec{k}} + \dots \quad (3.34)$$

Dans le cas de la cinétique quantique, le cosinus de (3.30) tend vers 1 et l'intégrale angulaire du premier terme du développement s'annule par symétrie. La première contribution non nulle est due au terme en  $q^2$  (elle est explicitée ci-après), ce qui rend finalement l'intégrale convergente. Dans le cas "boltzmannien", la fonction delta opère une sélection qui différencie la contribution de  $\vec{q}$  de celle de  $-\vec{q}$  et l'intégrale du premier terme apporte une contribution non nulle en  $q$ . L'intégrale de collisions est en  $\int \frac{dq}{q}$ ; elle diverge [84].

Un autre problème se pose dès lors que l'on envisage la résolution numérique. Les algorithmes imposent le choix arbitraire d'un pas d'intégration fini  $dq$  qui nous fait oublier les collisions échangeant des vecteurs d'onde  $q$  compris entre 0 et cette limite. Pourtant ce sont précisément ces vecteurs d'onde qui contribuent le plus aux termes de relaxation (le potentiel est en  $\frac{1}{q^2}$ ) et il faut en tenir compte. Pour cela, l'intégrale de collisions a été séparée en deux

termes :  $\int_0^\infty dq = \int_0^{q_0} dq + \int_{q_0}^\infty dq$  dont le premier est calculé algébriquement [84, 88, 52] par la méthode dite de Landau.

En reprenant le développement (3.34), nous trouvons que le calcul de la première partie de l'intégrale de collisions pour des densités suffisamment faibles ( $\sum_{k'} f_{i',\vec{k}'} (1 - f_{i',\vec{k}'+\vec{q}}) \simeq n(t')$ ) aboutit à une contribution linéaire en  $q_0$  :

$$\left. \frac{\partial f_{i,\vec{k}}(t)}{\partial t} \right|_{q < q_0}^{coll} = q_0 a_0 \frac{64}{3} \left( \frac{R^*}{\hbar} \right)^2 \int_{-\infty}^t dt' a_0^3 n(t') \frac{1}{a_0^2} \nabla_{\vec{k}}^2 f_{i,\vec{k}}(t') \quad (3.35)$$

où nous avons introduit le rayon de Bohr de l'exciton  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{e^2\mu_h}$  et son Rydberg  $R^* = \frac{\hbar^2}{2\mu_h a_0^2}$  de façon à faire apparaître des quantités sans dimensions. Dans le calcul qui sera présenté dans la suite,  $q_0$  a été choisi tel que  $q_0 a_0 = 0.15$ .  $n(t')$  désigne le nombre de paires déjà injectées à l'instant  $t'$ .

En dérivant une seconde fois par rapport au temps l'équation (3.35), nous retrouvons la forme d'une équation d'onde :  $\ddot{f} \sim \nabla_{\vec{k}}^2 f$ . Les pics correspondant aux distributions initiales tendent à disparaître avec le temps, laissant chacun la place à deux ondes de population se propageant l'une vers le bas de bande, l'autre vers les hautes énergies. Cet effet est un peu masqué par les collisions de  $q$  plus grand, mais il est quand même visible sur la figure 3.8 peu après l'injection, sous la forme d'un pic d'interférence apparaissant entre les deux distributions initiales juste après leur disparition. En revanche, il est complètement brouillé sur les spectres d'absorption différentielle, car les populations sont moyennées sur la durée de la sonde.

Il est remarquable que l'expression du taux de collision (3.35) ne présente pas de dépendance en masse. Cela le rend identique pour les électrons et les trous, ce qui constitue une différence fondamentale avec l'expression issue de la règle d'or de Fermi utilisée dans l'équation de Boltzmann (3.5) où la stricte conservation des énergies cinétiques implique aussi un rôle des masses. Pour les processus échangeant des moments supérieurs à  $q_0$ , le cosinus ne peut plus être négligé et la distinction entre les types de particules réapparaît.

Cette petite subtilité algorithmique ayant été résolue, le calcul de la relaxation a pu être effectué.

### 3.3.3 Résultat : évolution de la fonction de distribution

Outre les approximations énoncées ci-avant, le calcul a pu être accéléré en prenant des rapports de masses effectives entiers :  $\frac{m_{hh}}{m_e} = 6$ ,  $\frac{m_{lh}}{m_e} = 1$  et  $\frac{m_{so}}{m_e} = 2$  (au lieu de 5.67, 1.22 et 2.23).

Le résultat correspondant à l'injection d'une densité de paires de  $6.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  est donné sur la figure 3.8. La pompe qui est centrée sur 1.589 eV a une largeur de 15 meV et une durée de 130 fs à mi-hauteur. Le pas en énergie est de 5 meV et le pas temporel est de 10 fs.

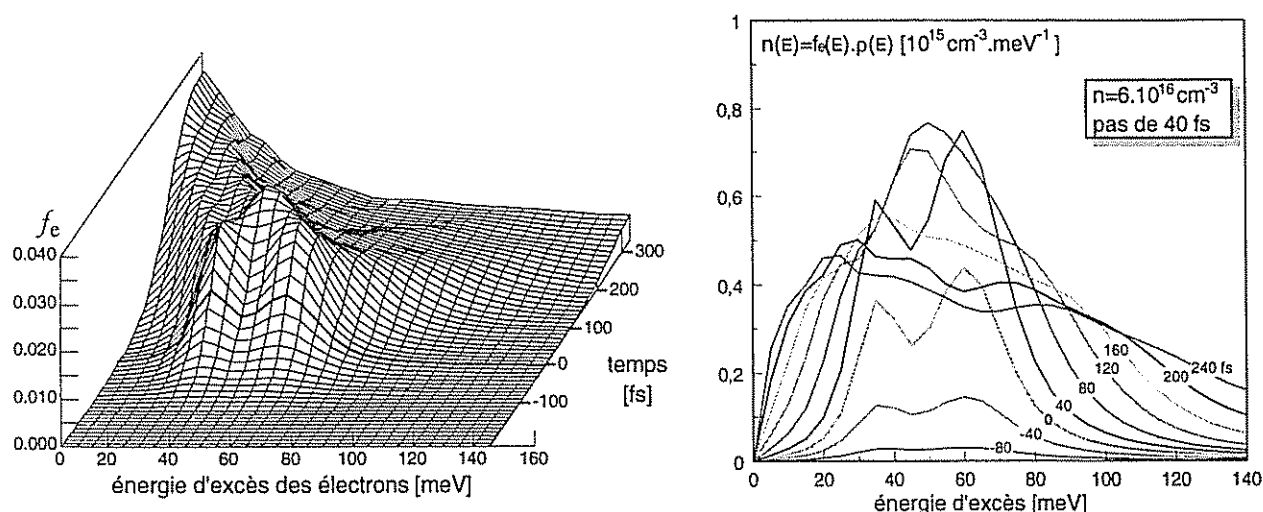


FIG. 3.8 – Evolution d'une distribution d'électrons d'après les équations de Bloch pour semiconducteurs. Le terme de relaxation traite les collisions en incluant les effets de mémoire. La densité de paires est de  $n=6.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et a été injectée avec un excès de 70 meV par rapport à la bande interdite.

On repère en  $E_e = 35 \text{ meV}$  et  $E_e = 60 \text{ meV}$  les pics correspondants aux deux distributions initiales photocrées à partir des bandes de trous légers et lourds (respectivement) et on constate qu'ils commencent à disparaître avant la fin de l'impulsion pompe. La distribution d'électrons a atteint un équilibre de Fermi-Dirac environ 250-300 fs après le maximum de la pompe.

Malheureusement, il n'est pas aisé de confronter directement ce résultat aux spectres d'absorption différentielle obtenus expérimentalement dans les mêmes conditions (fig.2.11) en raison des effets coulombiens qui compliquent leur interprétation. Il est préférable de commencer par calculer les spectres en résolvant les équations de Bloch pour l'impulsion sonde et ensuite de faire la comparaison. Ceci sera fait dans la section suivante.

Par contre, il est intéressant de comparer ce résultat avec celui de l'équation de Boltzmann (figure 3.7). La principale différence est que l'équation de Boltzmann surestime beaucoup trop la contribution des trous, surtout pour les collisions échangeant des petits vecteurs d'onde (qui



sont les plus probables). Sur les graphes, cela se voit par la trop rapide disparition des pics des populations initiales (graphe 3.7) au profit de l'établissement de l'équilibre de Fermi-Dirac. Du point de vue des équations, cela s'explique par le fait que l'équation de Boltzmann considère que la probabilité de la collision électron-trou lourd est  $\frac{m_{hh}}{m_c} \simeq 6$  fois plus élevée que la probabilité de la collision électron-électron, quelque soit le vecteur d'onde échangé. Or nous avons vu dans la section précédente que la cinétique quantique fait disparaître cette différence lorsque le vecteur d'onde tend vers 0.

### 3.3.4 Calcul de l'absorption différentielle

Les équations de Bloch pour semiconducteurs qui décrivent l'absorption du faisceau sonde ont la même forme que celles établies pour la pompe dans la section 1.3.2. Toutefois, il faut se rappeler que la sonde est beaucoup moins intense que la pompe et les termes de population qu'elle crée sont négligeables devant ceux injectés par la pompe. Par conséquent, nous pouvons nous contenter de l'équation d'évolution de sa polarisation :

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (\epsilon_{e,k} + E_{so,k} - \hbar\omega_T) \right] p_{so,\vec{k}}(t) = -\frac{i}{2} \Omega_{so,\vec{k}}(t) (f_{e,\vec{k}}(t) - 1) + \left. \frac{\partial p_{so,\vec{k}}}{\partial t} \right|_{rel} \quad (3.36)$$

où l'énergie des électrons est renormalisée comme vu en (1.33), contrairement à celle des trous "so" qui sont trop peu nombreux. La pulsation de Rabi est aussi renormalisée :

$$\Omega_{so,\vec{k}}(t) = \frac{1}{\hbar} d_{so,\vec{k}} E_T(t) + \frac{2}{\hbar} \sum_{\vec{q} \neq \vec{k}} V_{|\vec{k}-\vec{q}|} p_{so,\vec{q}}(t) \quad (3.37)$$

où  $d_{so,\vec{k}}$  est l'élément de matrice dipolaire électrique de la transition  $so \rightarrow c$  et  $E_T$  l'enveloppe du champ sonde.

Comme pour l'impulsion pompe, le terme de relaxation de la polarisation de la sonde est simplifié en prenant la même constante de temps phénoménologique  $T_2 = 130$  fs.

Le coefficient d'absorption à une fréquence donnée est calculé avec la formule (1.23) qui met en jeu le rapport entre la polarisation totale et le champ de la sonde. Les transformées de Fourier de ces deux quantités sont données par :

$$\mathcal{P}_T(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(\omega - \omega_T)t} \sum_{\vec{k}} p_{so,\vec{k}}(t) \quad (3.38)$$

$$\mathcal{E}_T(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(\omega - \omega_T)t} E_T(t) \quad (3.39)$$

L'absorption différentielle s'obtient alors en faisant la différence des coefficients d'absorption de la sonde calculés avec et sans la pompe:  $-\Delta\alpha(\omega) = \alpha_{\text{sans pompe}}(\omega) - \alpha_{\text{avec pompe}}(\omega)$ , comme nous l'avons vu au chapitre 2.

Il est important de noter qu'en raison de la somme sur  $\vec{q}$  dans la renormalisation de la pulsation de Rabi (3.37), le coefficient d'absorption à une fréquence donnée dépend de l'occupation d'états qui n'ont pas tous la même énergie. Le signal est d'autant plus mélangé que les états sont proches dans l'espace réciproque (contribution en  $\frac{1}{|\vec{k}-\vec{q}|^2}$ ); des composantes de vecteurs d'onde de normes très différentes restent donc bien distinctes sur le spectre d'absorption, c'est pour cela que l'absorption différentielle reflète cependant assez bien la distribution des électrons.

En outre, il faut se rappeler que le signal d'absorption différentielle est moyenné aussi temporellement sur la durée de la sonde (environ 30 fs).

### 3.3.5 Comparaison de la théorie avec l'expérience

Le résultat de la résolution des équations de Bloch pour semiconducteurs pour l'impulsion sonde est donné sur la figure 3.9. L'absorption différentielle a été calculée pour l'évolution des porteurs déterminée en tenant compte des effets de mémoire dans la section 3.3.3 (injection de  $6.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  paires de porteurs par une pompe de durée 130 fs à mi-hauteur, centrée sur 1.589 eV et de largeur 15 meV). Nous rappelons aussi les résultats expérimentaux obtenus dans ces mêmes conditions (en dessous) et l'instant zéro a été choisi au maximum de l'impulsion pompe (comme indiqué au 2.4.2).

Les calculs portent sur les délais allant de -80 fs à +80 fs; au delà, les transformées de Fourier auraient nécessité la connaissance des distributions sur une durée plus longue que les 300 fs du calcul du 3.3.3.

Nous voyons sur les spectres calculés que les structures initiales disparaissent bien avant la fin de la pompe, en très bon accord avec l'expérience. Et ceci, malgré l'approximation du temps phénoménologique  $T_2$  de la décroissance des polarisations, et sans avoir introduit de paramètre ajustable dans le calcul (nous avons vu que le  $T_2$  était sans influence sur le résultat). Aux délais plus tardifs (80 fs après le maximum de la pompe), nous constatons sur les spectres calculés que les électrons ne se sont pas accumulés dans le bas de la bande aussi vite que dans l'expérience; ceci est sûrement dû au fait que la théorie ne tient pas compte de

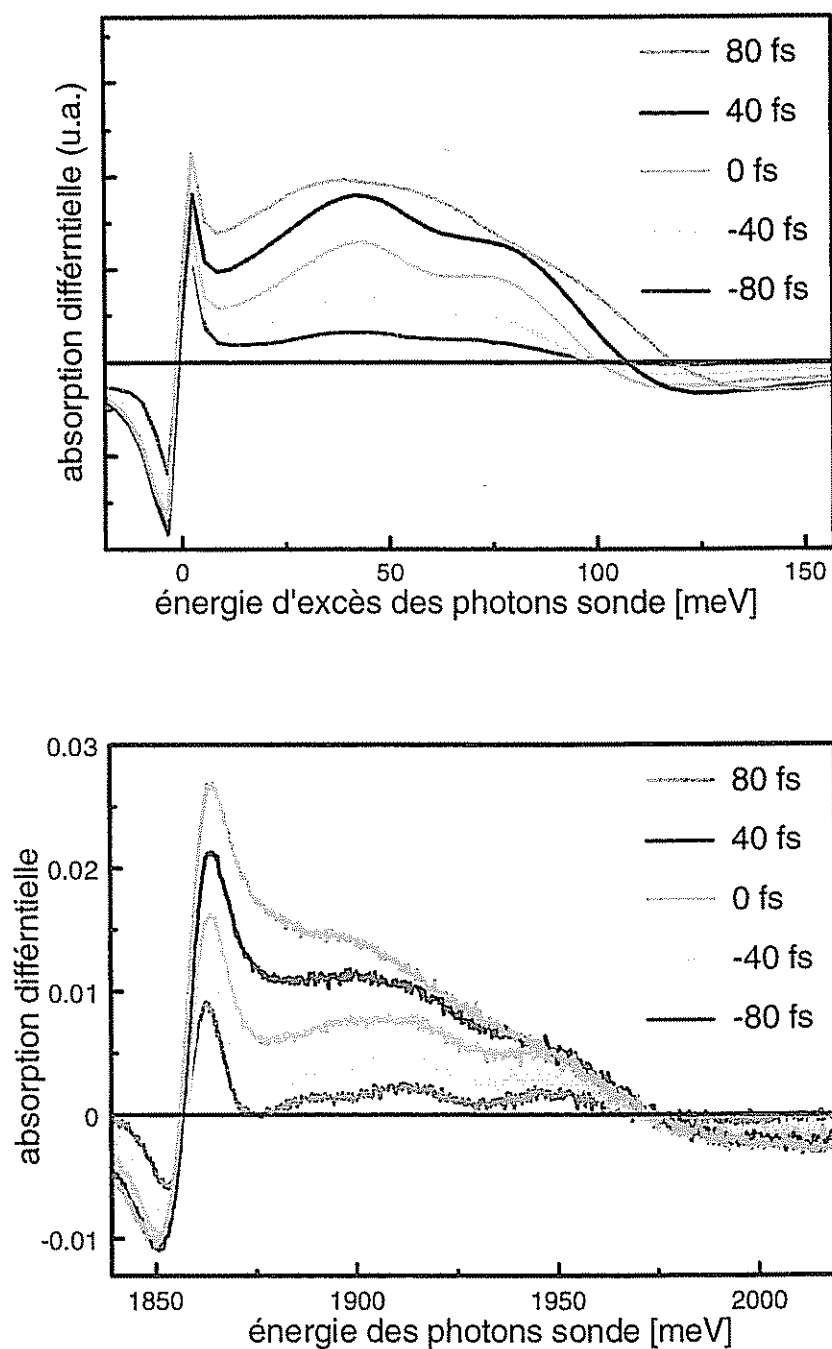


FIG. 3.9 – En haut : Spectres d'absorption différentielle calculés à partir des équations de Bloch en tenant compte des effets de mémoire pour une densité de  $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . En bas : Spectres d'absorption différentielle expérimentaux.

l'émission de phonons optiques.

Nous observons aussi un petit décalage de la position des populations initiales entre la théorie et l'expérience. Il est probablement dû aux approximations qui interviennent dans le calcul des transformées de Fourier et à l'arrondissement des valeurs des masses effectives.

Depuis cette première comparaison entre théorie et expérience, les calculs de cinétique quantique ont fait beaucoup de progrès. Ainsi, à l'heure où se termine la rédaction de cette thèse, de nouveaux calculs de cinétique quantique sont effectués par L. Bányai *et al* qui incluent le couplage électron-phonon optique et surtout l'écrantage dynamique et la véritable expression du terme de relaxation des polarisations. Ceci a permis la simulation de la relaxation pour des densités de porteurs plus fortes ( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) et des temps plus lointains[91, 92].

### Les effets coulombiens sur les spectres d'absorption différentielle

Comme nous l'avons vu au 1.3.3, les renormalisations des énergies et de la pulsation de Rabi correspondent à la modification du facteur de Sommerfeld. L'utilisation du formalisme des équations de Bloch pour les semiconducteurs nous a permis de tenir compte de ces effets. Ils sont particulièrement visibles sur les spectres aux énergies correspondant au bas de la bande de conduction (sous la forme d'un pic excitonique un peu décalé par la renormalisation de l'énergie) et aux plus hautes énergies (sous la forme d'un signal négatif).

En "débranchant" successivement la renormalisation de la pulsation de Rabi (3.37) et celle de l'énergie (1.33) dans le calcul de l'absorption de la sonde (Voir fig. 3.10, il est possible de voir le rôle nettement prédominant de la renormalisation de la pulsation de Rabi (Voir aussi [57])). Toutefois, il est difficile de préciser davantage la façon dont elle intervient sur les spectres, tant les transformées de Fourier et les sommes sur  $\vec{k}$  des équations (3.37) et (3.38) en compliquent les effets.

## 3.4 Conclusion

Nous avons commencé ce chapitre en soulignant le fait que la relaxation des électrons était avant tout l'évolution du système vers une distribution de Fermi-Dirac parce qu'elle est la plus probable statistiquement et qu'elle se fait principalement sous l'action des collisions qui

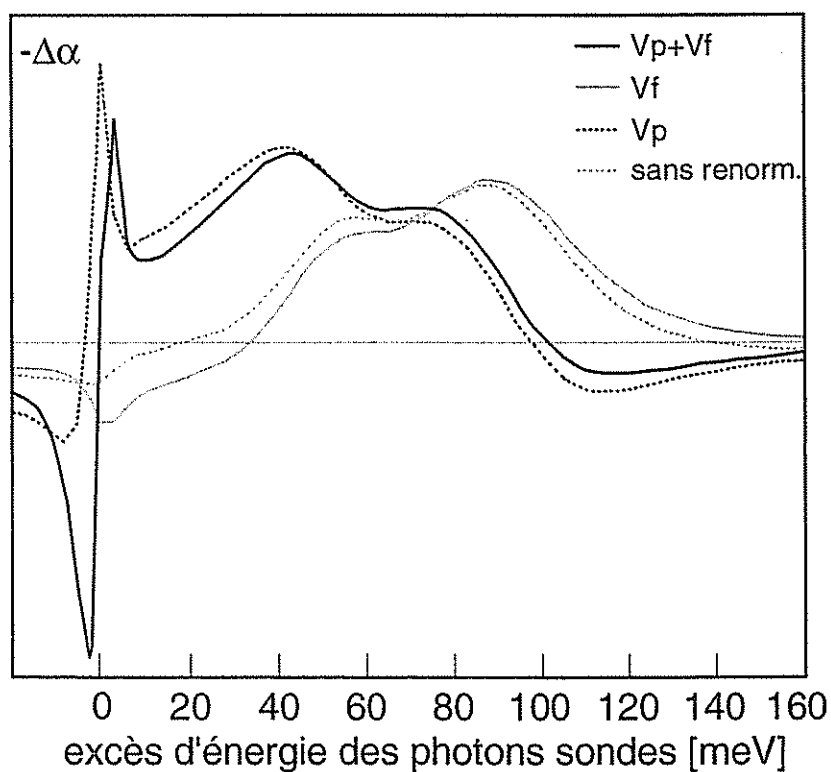


FIG. 3.10 – Effet de la renormalisation de la pulsation de Rabi ( $V_p$ ) et de celle des énergies ( $V_f$ ) dans le calcul de l'absorption différentielle au délai 0 fs, (d'après Bányai & al.). (NB : le signal de la courbe "sans renormalisation" est légèrement négatif sur les bords du graphe en raison des imprécisions des transformées de Fourier).

permettent la redistribution des énergies. Nous avons alors cherché à préciser la cinétique de la relaxation et nous avons été amené à confronter deux approches.

La première est l'équation de Boltzmann qui semble très bien convenir pour décrire un retour irréversible à un équilibre. Mais elle s'est révélé comporter de lourds abus dans l'utilisation de la règle d'or de Fermi ce qui a amené des problèmes de divergence de l'intégrale de collisions et une surestimation du rôle des trous. C'est surtout le caractère markovien de cette équation qui suppose les collisions successives et indépendantes du passé de la distribution qui est en contradiction avec la véritable nature ondulatoire des particules qui impose une certaine durée au transfert d'énergie.

Avec le formalisme des équations de Bloch pour semiconducteurs nous avons dérivé naturellement un terme de relaxation non markovien. Nous avons même obtenu d'autres termes moins intuitifs qui n'ont pas leur équivalent dans l'équation de Boltzmann habituelle (essentiellement parce qu'ils mettent en jeu les polarisations).

Elles permettent d'obtenir l'évolution de la distribution des électrons avec un accord remarquablement bon avec l'expérience, en tout cas pour les premiers instants de la redistribution, et ce, sans recours à des paramètres ajustables et malgré quelques simplifications qui finissent par se faire sentir aux délais plus reculés. En outre, le formalisme des équations de Bloch a permis de calculer les spectres d'absorption différentielle en tenant compte des effets coulombiens, ce qui a facilité l'interprétation des résultats expérimentaux.



## Chapitre 4

# L'influence de divers paramètres sur la relaxation

*Tandis que le chapitre précédent visait à expliquer par le calcul la cinétique extrêmement rapide de la relaxation, ce dernier chapitre aborde de façon purement expérimentale l'influence de plusieurs paramètres. Nous étudierons successivement les effets de la densité injectée dans le matériau massif (toujours de l'arséniure de gallium) et du choix de l'énergie d'excès initiale. Puis nous étudierons d'autres échantillons dopés  $n$  et  $p$  ou intrinsèque avec des porteurs pré-injectés afin de mettre en évidence le rôle des porteurs froids. Enfin nous présenterons les derniers résultats obtenus dans des puits quantiques dans le but de déterminer le rôle de la dimensionnalité sur la relaxation.*

### 4.1 Influence de la densité de porteurs injectés

La cinétique de la relaxation dépend fortement de la densité injectée. Il serait logique de penser qu'aux fortes densités la redistribution initiale est beaucoup plus rapide car les collisions sont plus nombreuses. C'est paradoxalement l'inverse qui se produit [93].

La figure 4.1 représente les spectres d'absorption différentielle en fonction du délai pompe-sonde pour différentes densités de porteurs injectés (variant à chaque fois d'un facteur 10) avec un même excès d'énergie (la pompe est à 1610 meV) et une même origine des délais. Nous voyons que les pics dus à la photoinjection initiale sont visibles plus longtemps aux fortes



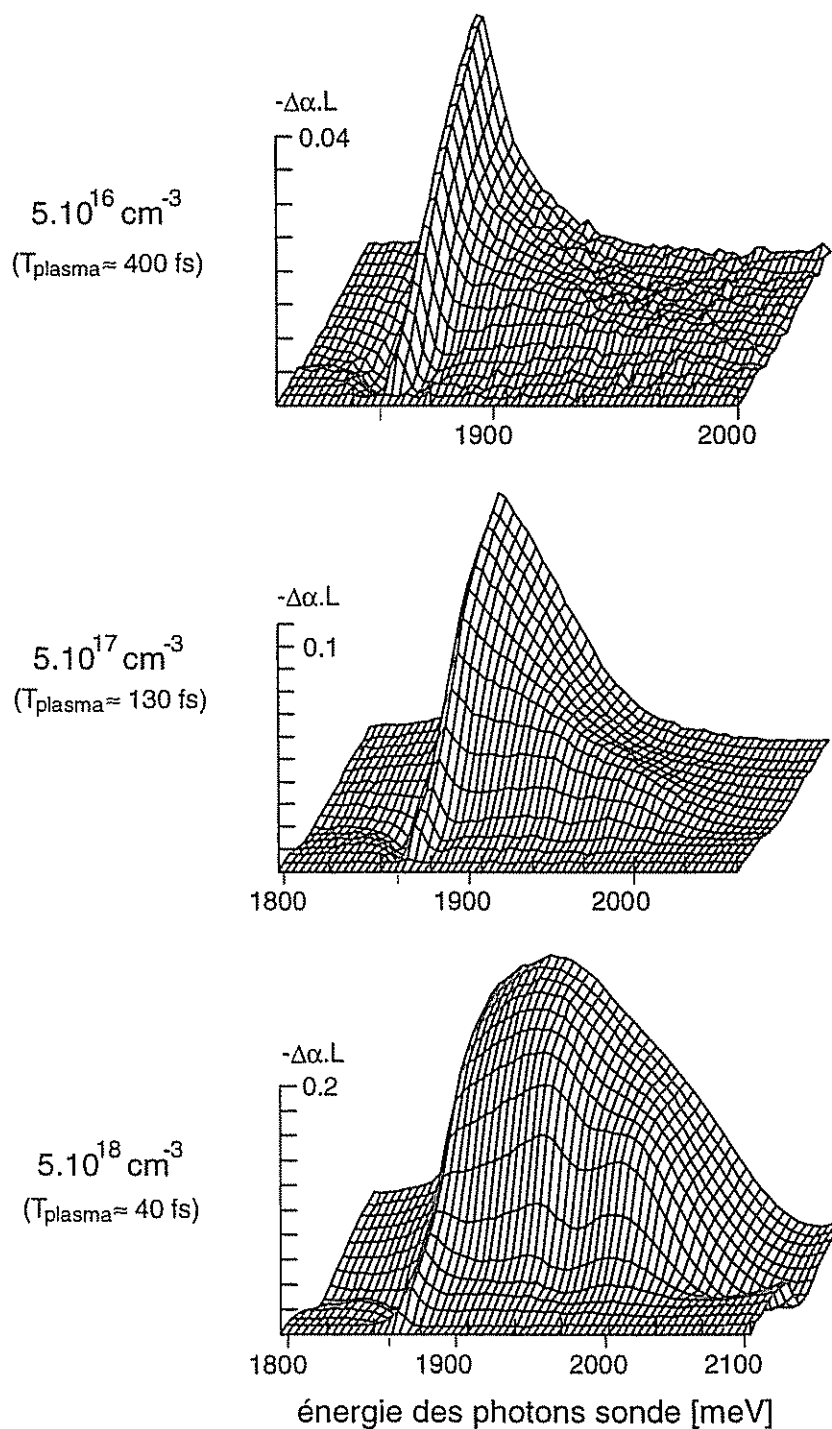


FIG. 4.1 – Spectres d'absorption différentielle dans le GaAs intrinsèque à  $T=15\text{ K}$  pour différentes densités injectées (les délais sont en perspective et les pas sont de 40 fs). L'excès d'énergie est commun (pompe à 1610 meV, soit 91 meV d'excès par rapport à l'énergie de la bande interdite).

densités. L'analyse du terme central de l'intégrale de collision (éqs. 3.5 ou 3.30):  $V_q^2 (1 - f_{\vec{k}_1 - \vec{q}})(1 - f_{\vec{k}_2 + \vec{q}})f_{\vec{k}_1}f_{\vec{k}_2}$  fait apparaître deux raisons :

Tout d'abord, il faut se rappeler que l'écrantage de  $V_q$  n'est pas instantané : il est plus long à se mettre en place aux faibles densités. La période plasma est en effet proportionnelle à la racine du nombre de porteurs (3.20), ce qui rend les collisions efficaces plus longtemps et la redistribution plus rapide. Elle passe ainsi de 400 fs à 40 fs lorsque la densité passe de  $5 \cdot 10^{16}$  à  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

En outre, la valeur vers laquelle tend l'écrantage qui se construit est plus petite : lorsque l'équilibre est atteint, le vecteur d'onde de Thomas-Fermi  $q_0$  (3.21) au dessous duquel les collisions perdent de leur efficacité est proportionnel à la racine du nombre de porteurs, ce qui signifie l'inhibition d'un moins grand nombre de collisions qu'aux fortes densités (celles qui échangeaient des vecteurs d'onde inférieurs à  $q_0$  et qui étaient de surcroît les plus efficaces). Même lorsque l'équilibre est atteint, une collision a donc une plus grande probabilité de se produire aux faibles densités.

L'autre raison est la saturation des états. Il est vrai qu'aux faibles densités le nombre des collisions augmente comme le carré du nombre de porteurs :  $(1 - f_{\vec{k}_1 - \vec{q}})(1 - f_{\vec{k}_2 + \vec{q}})f_{\vec{k}_1}f_{\vec{k}_2} \simeq f_{\vec{k}_1}f_{\vec{k}_2}$ . Mais aux fortes densités par contre (lorsque les  $f_i$  ne sont plus négligeables devant 1), le principe de Pauli se fait sentir et de nombreuses collisions sont rendues impossibles parce qu'elles amèneraient les électrons vers des états déjà occupés.

Il mériterait cependant de généraliser nos conclusions en dehors du domaine d'étude. S'il est clair qu'entre  $5 \cdot 10^{16}$  et  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  nous observons un ralentissement de la relaxation avec l'augmentation de la densité, nous devons aussi nous souvenir qu'il est possible d'observer plusieurs répliques phonons pour un faible nombre de porteurs injectés (jusqu'à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , d'après [71]). Les répliques sont d'autant plus visibles que la densité est faible, ce qui implique qu'en dessous de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  la relaxation est d'autant plus rapide que la densité est grande.

## 4.2 Influence de l'excès d'énergie des porteurs

La redistribution des populations de porteurs initialement piquées semble un peu plus rapide lorsque les électrons sont injectés haut dans la bande de conduction, mais l'effet est

peu marqué. En outre, il a été difficile de le mettre en évidence : les expériences ont été réalisées avant la mise au point de l'OPA et le changement de la longueur d'onde de la pompe nous a obligé à réajuster la compression, ce qui modifie du même coup d'autres paramètres importants, comme le zéro pompe-sonde, la focalisation et *a fortiori* la densité.

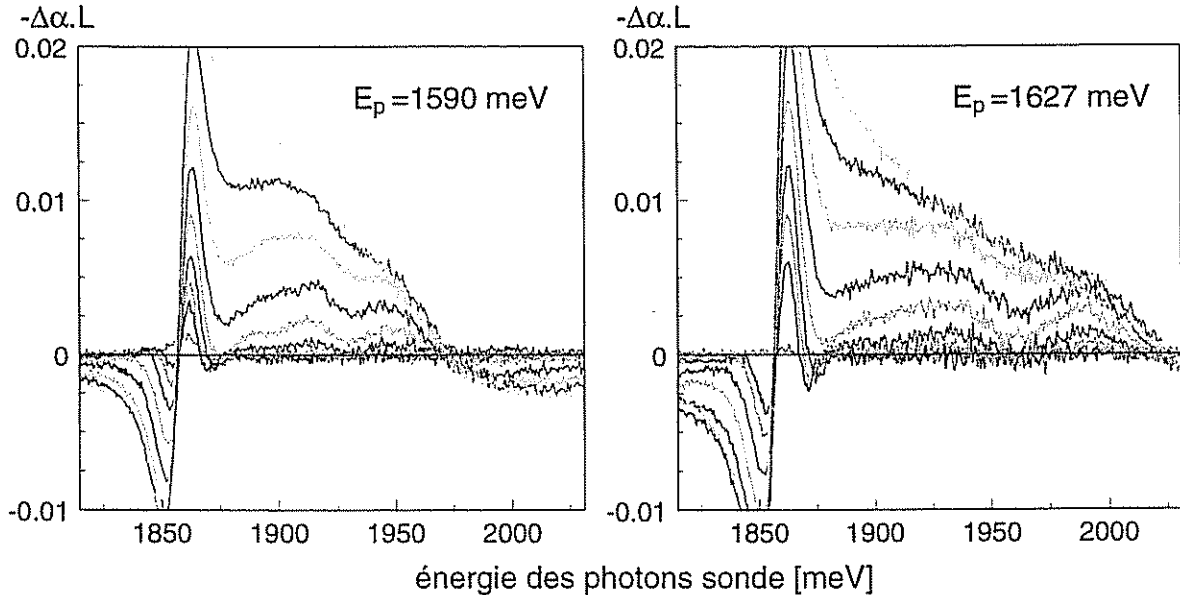


FIG. 4.2 – Spectres d'absorption différentielle pour deux différents excès d'énergie initiale (71 et 108 meV à gauche et à droite respectivement). Les délais pompe-sonde sont séparés de 40 fs. Le nombre de porteurs injectés est très proche pour les deux figures (environ  $5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  à gauche et  $8.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  à droite) et la durée de la pompe est de 130 fs dans les deux cas.

La figure 4.2 montre des spectres d'absorption différentielle correspondant aux premiers temps de la relaxation pour deux expériences utilisant des énergies de pompe différentes. La densité est à peu près la même (environ  $5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  à gauche et  $8.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  à droite). On constate que les structures restent marquées plus longtemps pour l'injection à faible excès d'énergie injectée.

Ceci s'explique par la plus grande densité d'états aux hautes énergies : sur le graphe de gauche, les porteurs ont été injectés près de leur bas de bande et l'atteignent rapidement. Ils saturent rapidement les états et bloquent ainsi les collisions ultérieures.

## 4.3 Influence de la présence de porteurs froids

Nous avons aussi montré que la présence de porteurs froids accélère nettement la thermalisation des porteurs injectés. Nous avons mis en évidence cet effet dans des matériaux dopés n et p qui présentent naturellement des distributions d'électrons et de trous ayant la température du cristal (15 K), mais aussi dans le matériau intrinsèque dans lequel avaient été pré-injectés des porteurs qu'on laisse se refroidir pendant environ 600 ps avant l'arrivée de la pompe.

### Echantillon dopé n et p

L'influence des deux types de dopage a été étudiée grâce à de nouveaux échantillons préparés comme indiqué au paragraphe 2.3.3. L'échantillon dopé n contient des atomes de silicium<sup>1</sup> :  $n=5.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (mobilité :  $\mu=2730 \text{ cm}^2/\text{V/s}$ ) et l'échantillon p est dopé avec du béryllium :  $p=6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (mobilité :  $\mu=158 \text{ cm}^2/\text{V/s}$ ).

A température ambiante, le nombre de porteurs libres est donc le même pour les deux échantillons. A la température de nos expériences ( $T=15 \text{ K}$ ), il n'a probablement pas changé pour l'échantillon n, car l'énergie de liaison des impuretés de Si dans GaAs est faible (5.8 meV, d'après [9]) et les niveaux discrets de donneurs se transforment en bande qui rejoint la bande de conduction pour les dopages élevés. Nous pouvons donc considérer que tous les sites sont ionisés. En revanche, l'énergie de liaison de Be dans le GaAs est beaucoup plus grande (28 meV [9]) et le nombre d'accepteurs ionisés est plus faible qu'à température ambiante.

On constate dans les deux cas de dopage que la thermalisation est plus rapide que pour le matériau intrinsèque. La vitesse de thermalisation semble à peu près identique pour les deux échantillons dopés, bien que le nombre de trous dus au dopage p soit sensiblement inférieur à celui des électrons dus au dopage n. Ceci tend à prouver que les trous jouent un rôle plus efficace que les électrons dans la relaxation, contrairement à ce qui a été observé dans la réf. [23] pour des puits quantiques. Cependant, il est important de préciser que ces expériences avaient été faites à température ambiante et que les porteurs provenant du dopage n'étaient pas froids.

Pour l'échantillon dopé n, la comparaison est un peu plus délicate, car la référence  $\alpha_{so,0}$  par

---

1. Le nombre de porteurs et la mobilité ont été mesurés par effet Hall à température ambiante au Laboratoire de Microstructures et Microélectronique où ont été épitaxiés les échantillons.

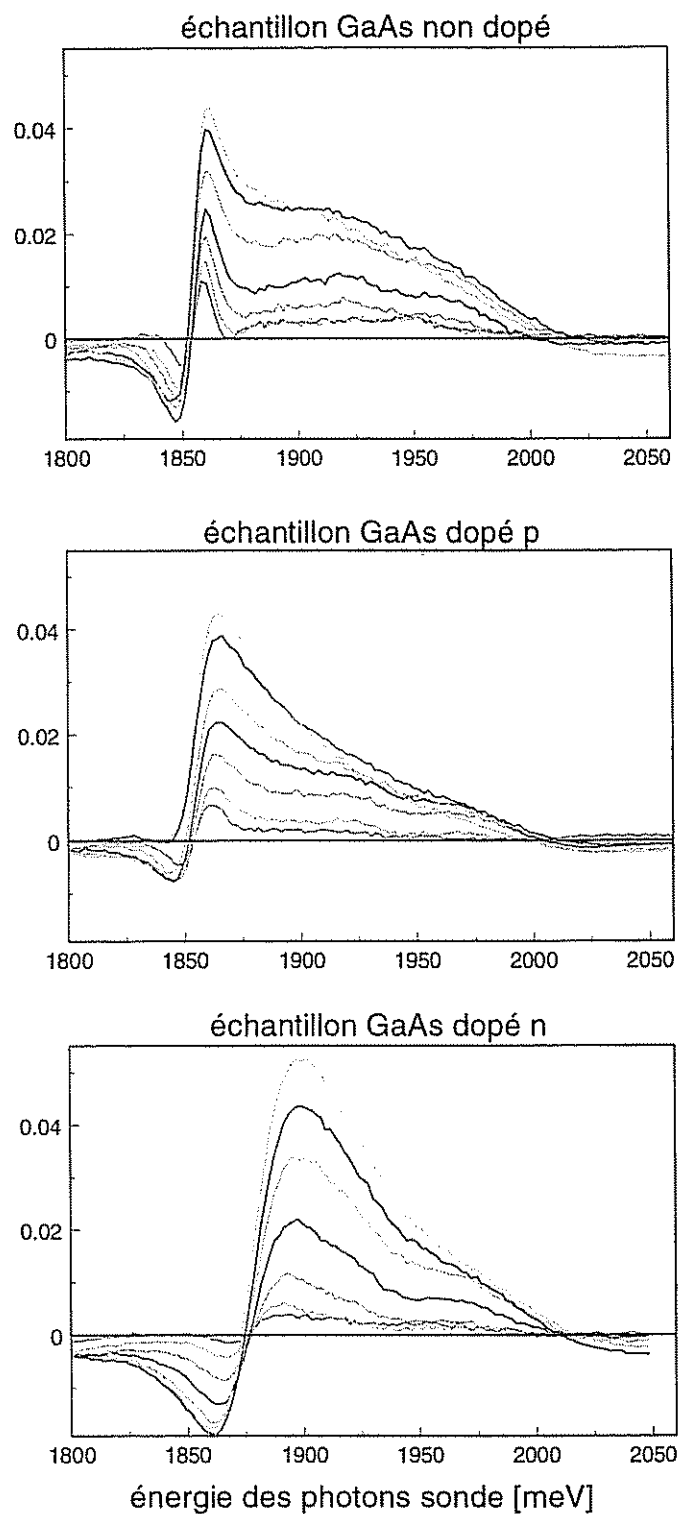


FIG. 4.3 – Spectres d'absorption différentielle dans le GaAs non dopé, dopé p et dopé n à  $T=15$  K. Le pas entre chaque spectre est de 40 fs, l'énergie de la pompe est 1606 meV et sa durée 130 fs. La densité injectée par la pompe est d'environ  $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

rapport à laquelle on calcule l'absorption différentielle  $-\Delta\alpha = -(\alpha_{so,p} - \alpha_{so,0})$  est déjà saturée par les électrons libérés par les donneurs ionisés. Ceci explique que les spectres semblent décalés vers les hautes énergies : les populations présentes initialement ne sont pas visibles. En outre, lorsque la pompe arrive sur l'échantillon n, on voit un signal négatif vers le bas de bande nettement plus important que pour les autres échantillons : ce sont les électrons présents initialement qui sont réchauffés par les porteurs injectés par la pompe ; ils quittent leurs états de bas de bande sous l'action des collisions. La contrepartie est bien-sûr l'accélération du refroidissement de la distribution injectée par la pompe.

### Pré-injection d'électrons et de trous

Dans les expériences que nous venons de décrire et qui utilisent un matériau dopé, on pourrait objecter qu'en plus des porteurs libres, se trouvent des atomes d'impuretés (ionisés ou non) avec lesquels les électrons peuvent entrer en collision<sup>2</sup>. En utilisant le matériau intrinsèque dans lequel ont été pré-injectés des porteurs qui ont eu le temps de se refroidir, il est cependant possible de confirmer nos conclusions tirées des échantillons dopés.

L'impulsion pré-injectant les paires électron-trou ("pré-pompe") est à 800 nm, soit 1550 meV, soit 30 meV d'excès par rapport à la bande interdite. Dans le schémas du montage 2.4, elle n'est pas représentée, mais elle est issue du faisceau à 800 nm résiduel qui n'a pas été doublé en fréquence pour pomper l'OPA. Elle arrive environ 600 ps avant la pompe, ce qui laisse le temps aux distributions de porteurs qu'elle crée d'atteindre pratiquement la température du cristal. A cause de la saturation de son absorption (qui est rapidement atteinte, car l'injection est proche des bas de bandes) et des recombinaisons électron-trou, le nombre de porteurs restant au bout des 600 ps est à peu-près de l'ordre de  $4.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , même pour des intensités de pré-pompe élevées.

La figure 4.4 montre les spectres d'absorption différentielle pour trois expériences (a,b,c). Seule l'expérience (a) met en jeu des porteurs froids pré-injectés. En plaçant l'obturateur uniquement sur le trajet de la pompe sans qu'il puisse couper la pré-pompe, on redéfinit l'absorption différentielle avec pour référence l'absorption déjà saturée par la pré-pompe :  $-\Delta\alpha = -(\alpha_{so,p,pp} - \alpha_{so,pp})$ . Les populations initialement présentes ne sont donc pas visibles sur les spectres, ce qui explique qu'ils donnent l'impression d'être décalés par rapport à la barre

2. On rappelle qu'en vertu du théorème de Bloch, les électrons ne font pas de collisions avec les atomes qui participent à la périodicité du cristal, mais ils le peuvent avec les impuretés.

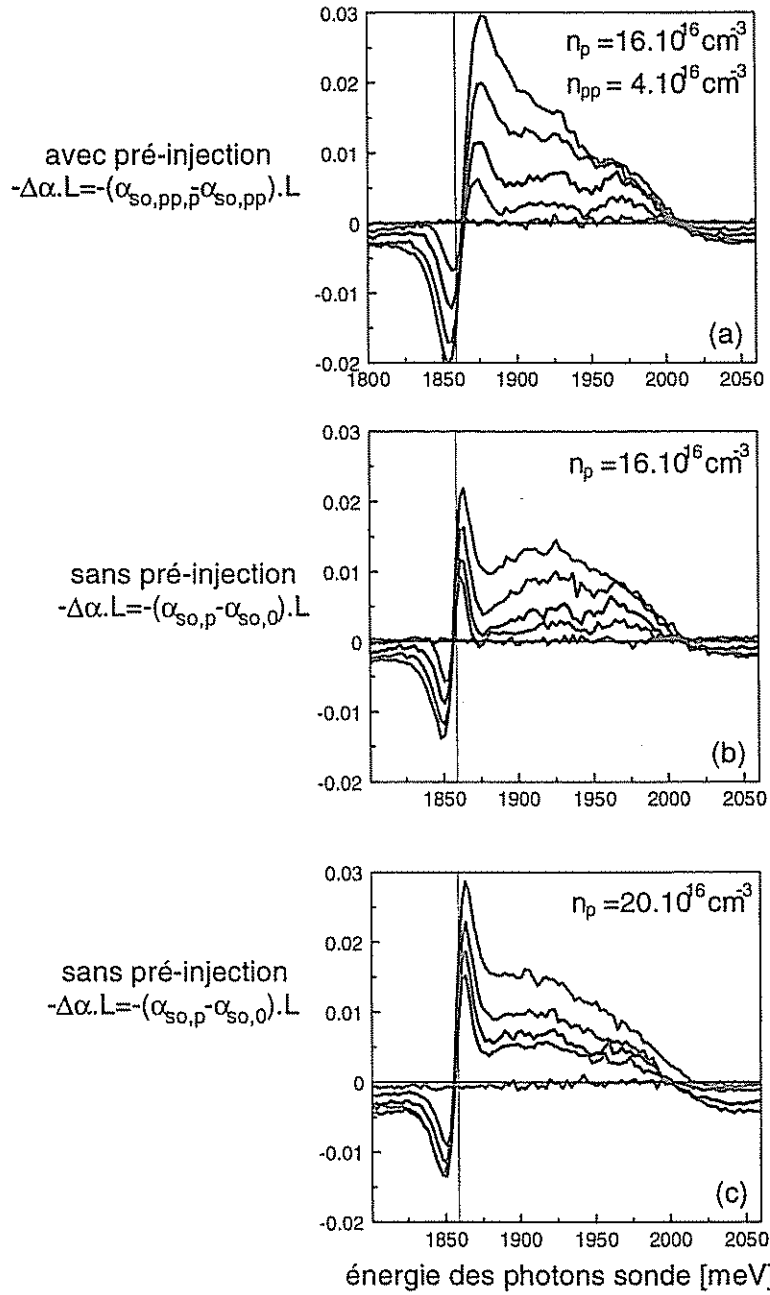


FIG. 4.4 – Spectres d'absorption différentielle dans le GaAs intrinsèque à 15 K. Les délais pompe-sonde sont séparés de 40 fs, la pompe est à 1610 meV et sa durée est de 130 fs. (a) Relaxation accélérée par la présence de porteurs froids pré-injectés. (b et c) Relaxation sans pré-injection. (b) : la pompe injecte autant de porteurs que la pompe en (a). Et (c) : la pompe injecte autant de porteurs que la pompe et la prépompe réunies en (a).

verticale placée à la position attendue du bas de bande (1859 meV).

La nette accélération de la relaxation en présence des porteurs froids est visible en comparant les graphes (a) et (b), bien que la pompe ait injecté le même nombre de porteurs, et ce pour une densité de porteurs froids bien plus faible que la densité injectée. On pourrait cependant penser que l'accélération de la relaxation est due au plus grand nombre total de porteurs dans le cas (a). C'est pourquoi l'expérience a été refaite (c) avec une pompe injectant un nombre de porteurs égal<sup>3</sup> au total injecté dans (a). Mais dans ce cas encore, on constate que la thermalisation est plus rapide en présence des porteurs froids.

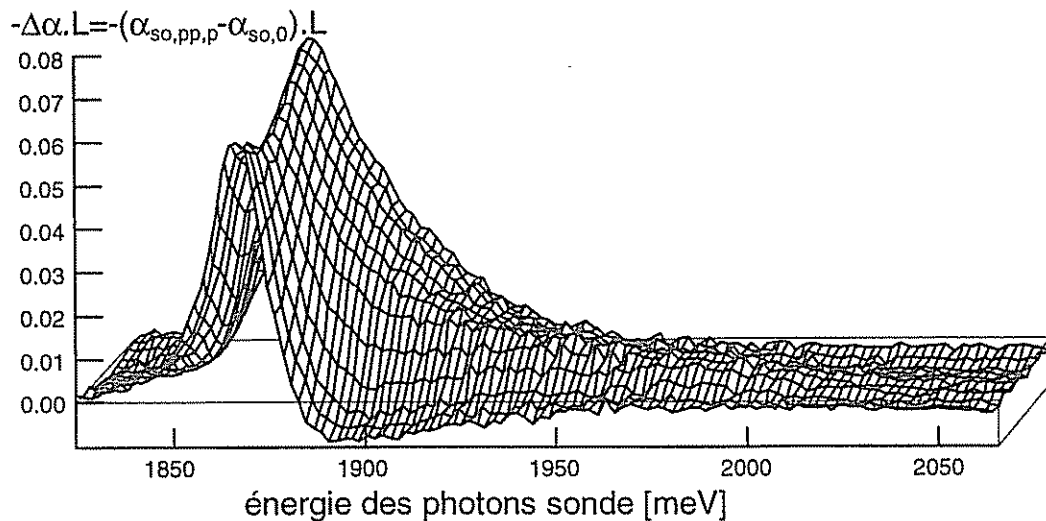


FIG. 4.5 – Réchauffement des électrons froids. Spectres d'absorption différentielle dans le GaAs intrinsèque pour différents délais pompe-sonde séparés de 40 fs (en perspective). Aux délais négatifs, le signal reflète la distribution pré-injectée ( $4.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T=15 \text{ K}$ ). La pompe est à 1610 meV, elle a une durée de 130 fs à mi-hauteur et injecte environ une densité de  $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

### L'injection des électrons par la pompe réchauffe les porteurs froids pré-injectés.

3. Pour être assuré de l'égalité des densités totales, on se place à un délai positif (typ. 3 ps) pour lequel on peut considérer que la thermalisation est achevée et le refroidissement un peu entamé. On mesure alors l'absorption différentielle avec la pompe et la pré-pompe rapportée à l'absorption non perturbée :  $-\Delta\alpha = -(\alpha_{so,p,pp} - \alpha_{so,0})$ , c'est-à-dire en plaçant l'obturateur sur le trajet de la pompe et de la pré-pompe. Puis on cache la pré-pompe et on augmente l'intensité de la pompe de façon à retrouver le même signal que précédemment.



Sur le graphe (a), au moment de l'arrivée de la pompe, on constate comme pour les échantillons dopés n un signal négatif en bas de bande beaucoup plus important que pour les graphes (b) et (c) et déplacé vers les plus grandes énergies. Il correspond au départ des électrons pré-injectés sous l'action des collisions avec les porteurs chauds de la pompe. Cet effet est davantage visible sur la figure 4.5 qui correspond à une expérience un peu différente : la densité injectée par la pompe est toujours du même ordre de grandeur ( $20 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), mais l'absorption différentielle est définie comme d'habitude, c'est-à-dire rapportée à l'absorption de l'échantillon vide de porteurs :  $-\Delta\alpha = -(\alpha_{so,p,pp} - \alpha_{so,0})$ . Le premier spectre qui correspond aux délais négatifs reflète la distribution des électrons froids pré-injectés avant l'arrivée de la pompe. Ensuite, lorsque la pompe arrive, le signal en bas de bande diminue : les électrons pré-injectés se réchauffent. Aux délais plus tardifs, les états du bas de bande se repeuplent, la distribution se thermalise avec une température qui redescend ensuite lentement vers celle du cristal.

L'effet des porteurs pré-injectés dépend de leur distribution. Des expériences récentes menées au laboratoire ont en effet montré qu'ils perdaient de leur influence sur la cinétique de la thermalisation s'ils étaient à température ambiante.

## 4.4 Influence de la dimensionalité

La caractéristique principale des structures à puits quantiques qui justifie leur utilisation dans l'industrie microélectronique et en particulier des diodes lasers, est le fort confinement des porteurs.

Notre but a été de voir l'influence de ce confinement sur la relaxation des porteurs hors d'équilibre. Des structures à puits quantiques ont ainsi été conçues pour permettre la méthode pompe-sonde non-dégénérée, c'est-à-dire que leurs dimensions et la composition chimique des barrières a été optimisée de façon à permettre l'observation de la relaxation d'un type de porteur à partir d'une sous-bande vide de l'autre type de porteurs. L'une des structures a été prévue pour suivre sélectivement la distribution des électrons et l'autre pour suivre la distribution des trous.

### Relaxation des électrons dans les puits quantiques

La structure à puits quantiques permettant l'observation de la relaxation des électrons a les caractéristiques résumées sur la figure 4.6. Le puits est assez large (10 nm) ce qui a l'inconvénient de rapprocher les niveaux, mais qui permet une plus grande homogénéité des puits et ainsi des transitions mieux définies. (Nous avons aussi essayé une structures à puits plus étroits (3.5 nm), mais les spectres étaient plutôt moins exploitables en raison de la largeur des pics excitoniques)

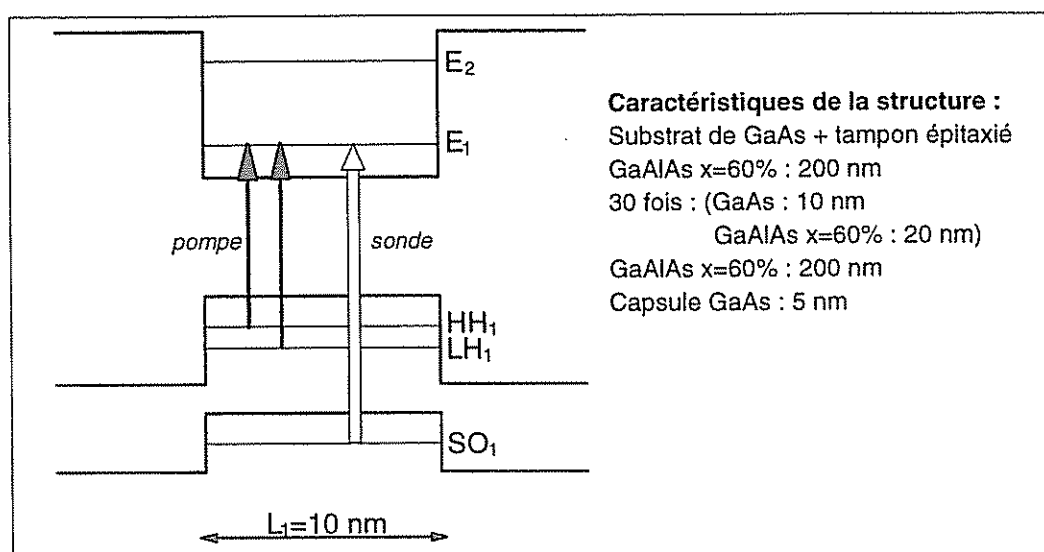


FIG. 4.6 – Schéma de la structure à puits quantiques et principe de la méthode pompe-sonde pour l'observation des électrons dans ces puits (Réf. 36M66).

Le principe de l'expérience est similaire à celles que nous avons effectuées dans le matériau massif : la pompe injecte des électrons dans la sous-bande de conduction E1 et des trous lourds et légers dans les sous-bande HH1 et LH1. Et la sonde qui est accordée sur la transition E1-SO1 voit son absorption saturée par les électrons de E1.

La connaissance des dimensions des puits permet de calculer la position des niveaux<sup>4</sup>, ce qui est résumé sur la figure 4.7, à gauche. On peut alors identifier les pics excitoniques associés aux différentes transitions sur le spectre d'absorption linéaire (à droite, sur la figure) ; ceux-ci se trouvent toujours quelques meV en dessous de la transition interbande en raison de l'énergie de liaison de l'exciton. L'identification des pics excitoniques a en outre été facilité

4. Le calcul a été effectué avec le modèle de la fonction enveloppe.

par la comparaison avec les spectres d'absorption différentielle étudiés ci-après, car les pics y deviennent plus visibles. On remarque aussi sur les spectres les larges oscillations Fabry-Perot causées par les réflexions multiples de la lumière sur les faces de l'échantillon. Le traitement anti-reflet n'a donc pas été parfait.

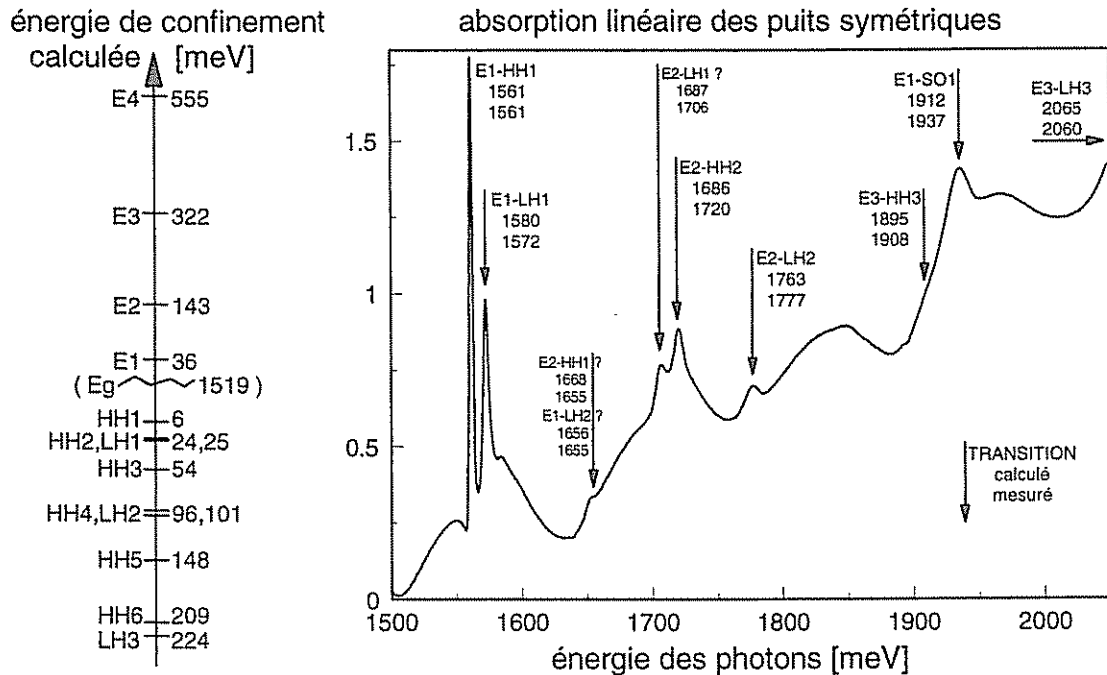


FIG. 4.7 – A gauche : Energies de confinement des niveaux calculée. A droite : le spectre d'absorption linéaire.

La figure 4.8 montre les spectres d'absorption différentielle pour différents délais obtenus avec une pompe à 1687 meV. Le pic excitonique le plus marqué à 1936 meV correspond à la transition E1-SO1 au dessus duquel est attendu le signal dû aux électrons injectés par la pompe. Les pics de E2-LH2, E3-HH3 et E3-LH3 sont également bien marqués à 1777 meV, 1908 meV et 2060 meV, et on observe aussi d'autres excitons moins intenses qui correspondent aux transitions qui auraient été interdites si le puits avait été parfaitement symétrique et infini.

On constate aussi que la compression du continuum de la sonde n'est efficace qu'entre 1850 et 2050 meV, ce qui explique que le signal pompe-sonde apparaisse à des délais plus grands pour les énergies plus élevées de la sonde.

Le signal dû aux électrons se devine entre 1950 et 2150 meV. Il est malheureusement masqué par l'exciton E3-LH3 qui se trouve au centre de cette zone et qui empêche de suivre

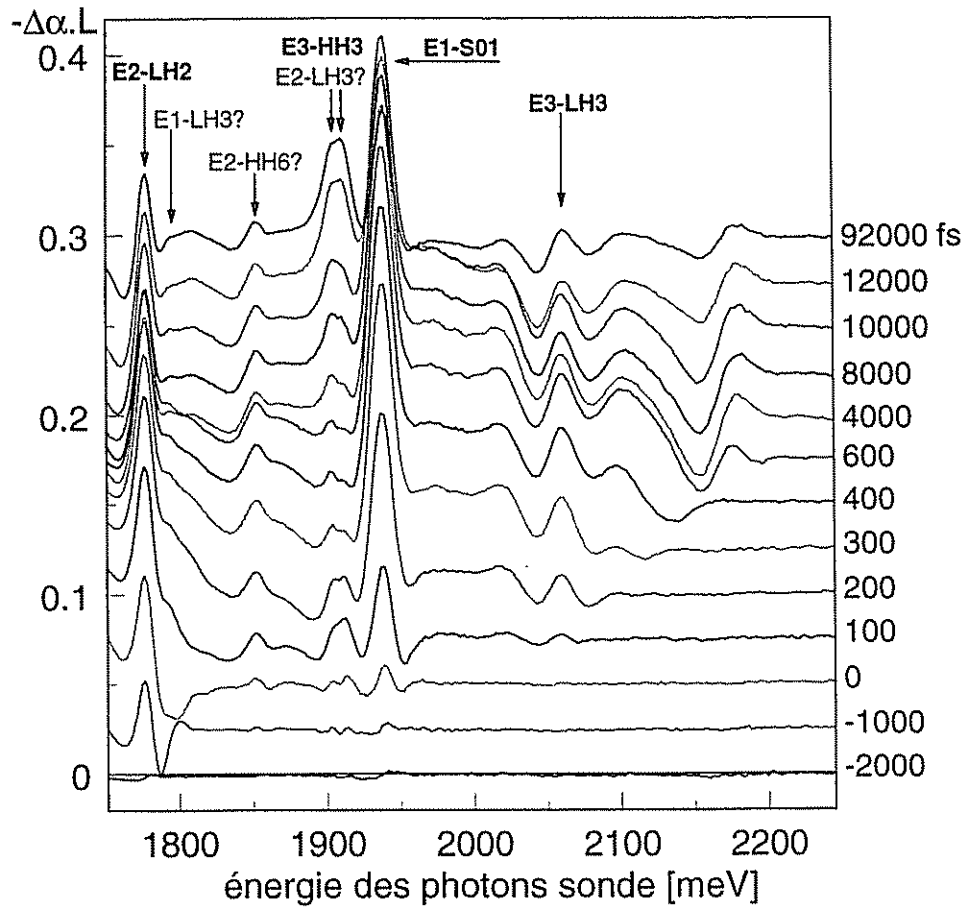


FIG. 4.8 – Spectres d'absorption différentielle de la structure à puits quantiques symétriques pour différents délais dont l'origine est arbitraire. Leur ligne de base a été décalé pour une meilleur visibilité. La pompe est à 1687 meV, sa largeur est environ 18 meV à mi-hauteur et sa durée est de 130 fs. Le nombre de porteurs injectés est de l'ordre de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  par puits.

la cinétique de la relaxation.

On peut être surpris par le comportement du pic excitonique E3-HH3 avec le délai : il semble apparaître au début de la pompe, puis disparaît et redevient marqué. Il est en réalité masqué par le signal négatif qui borde l'exciton E1-SO1. Lorsque ce dernier diminue aux derniers délais (car l'exciton n'est plus écranté lorsque les électrons et les trous se recombinent), le pic E3-HH3 reprend son intensité propre.

En conclusion, il a été possible d'observer dans ce puits les populations d'électrons injectées par la pompe. Mais les nombreux pics excitoniques compliquent considérablement l'interprétation des spectres. Si nous voulions néanmoins établir la relation entre l'énergie des photons

de la sonde et l'énergie d'excès des électrons dans la sous-bande E1, il faudrait calculer précisément la structure de bandes, car cette relation n'est pas linéaire comme dans le matériau massif, les masses ne pouvant être prises constantes (l'interaction entre les sous-bandes est très forte et cause des anticroisements entre les sous-bandes de valence).

### Relaxation des trous dans les puits quantiques

La structure à puits quantiques permettant l'observation de la relaxation des trous a les caractéristiques résumées sur la figure 4.9. Notre méthode utilise le fait que les puits présentent la particularité de démultiplier les bandes et en particulier celle de conduction, ce qui permet d'inverser le principe de notre méthode pompe-sonde non-dégénérée : la pompe crée comme précédemment des porteurs dans les bandes de trous lourds HH1 et légers LH1 et la bande de conduction E1, mais au lieu d'utiliser pour la sonde une bande de valence plus profonde (so), on l'accorde entre la bande de conduction E2 (qui est vide d'électrons) et les bandes de trous à étudier.

L'asymétrie des puits est alors nécessaire pour renforcer les éléments de matrice des transitions E2-HH1 et E2-LH1 (qui auraient été interdites si le puits avait été parfaitement symétrique).

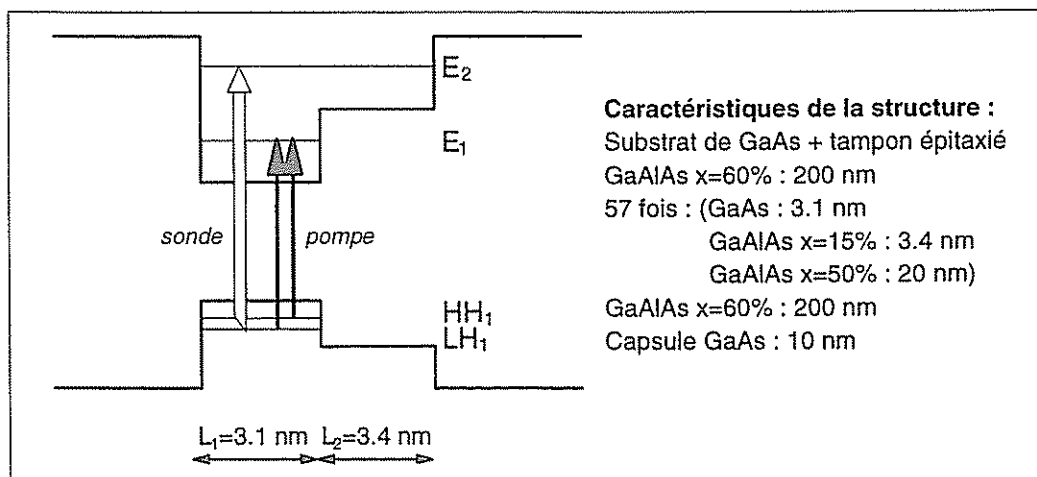


FIG. 4.9 – Schéma de la structure à puits quantiques asymétriques et principe de la méthode pompe-sonde pour l'observation des trous dans ces puits (Réf. 17Q54).

Les énergies de confinement calculées d'après les dimensions du puits sont données sur la figure 4.10, ainsi que le spectre d'absorption linéaire mesuré. Les pics excitoniques correspon-

quant aux différentes transitions ont été identifiées facilement, bien qu'ils soient nombreux, car leur position est en bon accord avec les prévisions du calcul. Aux hautes énergies, le spectre d'absorption du puits est masqué par l'absorption due à la barrière d' $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  d'abord<sup>5</sup> indirecte vers la vallée X, puis directe vers la vallée  $\Gamma$ .

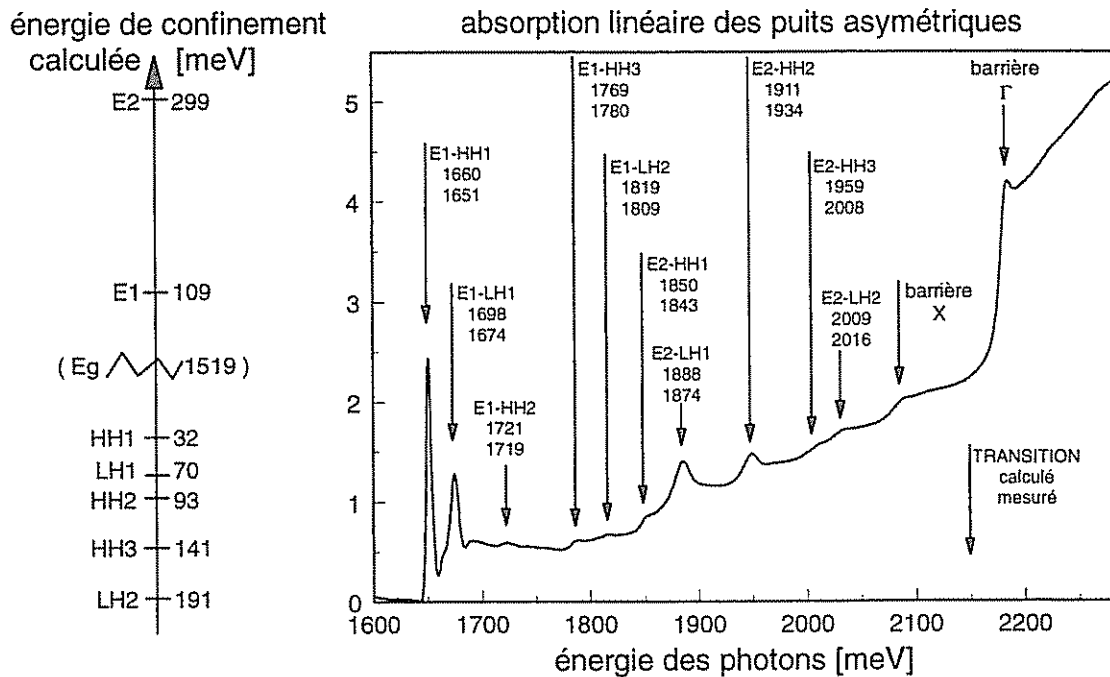


FIG. 4.10 – A gauche : Énergies de confinement des niveaux des puits calculée. A droite : le spectre d'absorption linéaire.

La figure 4.11 montre les spectres d'absorption différentielle obtenus avec une pompe à 1722 meV. Les spectres sont décalés en hauteur avec l'augmentation du délai pompe-sonde et le pas entre chaque délai est de 40 fs.

Le signal dû aux populations de trous lourds est attendu au dessus du pic de E2-HH1 (1843 meV) et celui dû aux trous légers au dessus du pic E2-LH1 (1874 meV). Mais on peut s'attendre aussi à observer un signal exclusivement dû aux électrons : ainsi l'absorption de la lumière correspondant à la transition E1-LH2 n'est saturée que par les électrons injectés par la pompe dans E1, LH2 étant vide de trous. Il en va de même avec la transition E1-HH3 qui est encore un peu plus basse en énergie (1780 meV).

5. L'alliage  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  possède une bande interdite indirecte dès que  $x > 0.35$ .

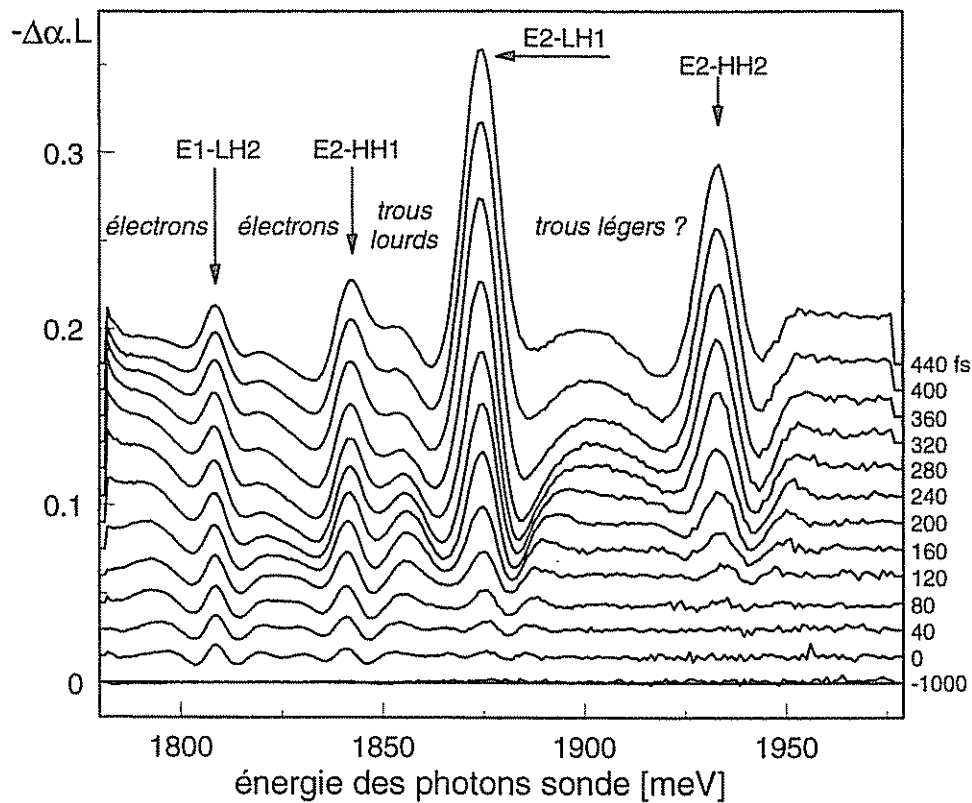


FIG. 4.11 – Spectres d'absorption différentielle de la structure à puits quantiques asymétriques. Les spectres sont séparés de 40 fs (sauf la première : 1 ps) et sont décalés vers le haut avec le délai pour une meilleur lisibilité. L'origine des délais est arbitraire. La ligne de base de chaque spectre se repère à chaque extrémité où le signal a été ramené à 0. La pompe est à 1722 meV, sa largeur est environ 18 meV à mi-hauteur et sa durée est de 130 fs.

La méthode semble donc *a priori* prometteuse pour suivre simultanément l'évolution des trois types de populations. Mais malheureusement, les signaux intenses dus à l'écrantage des excitons viennent perturber fortement les spectres d'absorption différentielle.

Le signal qui apparaît à 1856 meV est très probablement dû aux trous lourds. Il apparaît entre les délais 40 fs et 160 fs, s'étale entre les délais 160 fs et 320 fs et semble immobile ensuite, alors que les pics excitoniques qui l'entourent ont une cinétique beaucoup plus régulière, apparaissant "lentement" tout au long des 440 fs de l'expérience. Ceci peut laisser penser que le temps de thermalisation est d'environ 200 fs, ce qui est comparable au temps de thermalisation des électrons dans le massif.

Le signal dû à la population de trous légers n'est pratiquement pas marqué. Il serait

aventureux de l'identifier à la large bosse centrée à 1900 meV, car les côtés de celle-ci correspondent en réalité aux signaux négatifs qui entourent systématiquement les pics excitoniques. On pourrait avoir l'impression qu'au cours du temps, la bosse se déplace vers les basses énergies, comme si des populations s'accumulaient en bas de bande. Mais cette évolution se fait à la même vitesse qu'apparaissent les pics excitoniques, ce qui tend à écarter un rôle des populations. En outre, les masses effectives dans les puits n'ont que peu de rapport avec celles du matériau massif. En particulier, elles peuvent être nulles ou négatives [94]. Dans ce cas, le signal peut être masqué par celui de l'exciton.

Sur la gauche du spectre, en dessous du pic excitonique E1-LH2, un signal apparaît à partir de la courbe 120 fs qui est dû aux électrons vus en saturant la transition E1-HH3. On attend aussi un signal représentatif des électrons juste au dessus de l'exciton E1-LH2 (1809 meV). Mais là encore, il est difficile de savoir si le signal observé est dû à la saturation de la transition E1-LH2 ou au prolongement du signal de E1-HH3 (en tout cas, en observant le spectre d'absorption différentielle autour de E1-HH3, il a été possible de s'assurer que ce signal n'est pas un prolongement du fort signal des transitions E1-HH1 et E1-LH1).

En conclusion, on observe bien un signal dû aux différents porteurs (de façon certaine pour les trous lourds et les électrons), mais il est trop perturbé par les excitons pour tirer des spectres des informations précises sur la cinétique de la relaxation.

## 4.5 Conclusion

La cinétique de la relaxation dépend de beaucoup de paramètres. Les plus sensibles sont la densité de porteurs injectés qui ralentit la redistribution lorsqu'elle devient importante, et la présence de porteurs froids qui accélère la redistribution. L'excès d'énergie initial n'a en revanche pas beaucoup d'influence, même s'il tend à accélérer la relaxation quand on l'augmente.

Les expériences dans les puits quantiques qui visaient à étudier la relaxation en deux dimensions se sont cependant révélées un peu décevantes. Malgré la bonne qualité des puits et l'observation des populations des différents types de porteurs, l'interprétation des spectres a été rendue trop compliquée par les nombreux pics excitoniques qui sont plus prononcés que dans le massif à cause du confinement et qui se superposent aux signaux des populations.





# Conclusion

Ce travail a porté sur l'étude de la relaxation des électrons à l'échelle femtoseconde. Il s'est inscrit, nous l'avons vu dès l'introduction, dans le cadre d'un vaste et vieux sujet qui a intéressé les physiciens du solide dès les débuts de cette discipline et qui vise à expliquer le comportement des électrons libres dans les solides.

Ma contribution a permis d'observer pour la première fois une distribution d'électrons, et d'électrons seulement, dans l'arséniure de gallium avec une très bonne résolution temporelle de 30 fs, depuis les tout premiers temps de la relaxation, ceux pour lesquels les électrons sont encore hors d'équilibre, jusqu'à l'établissement d'un équilibre de Fermi-Dirac qui se refroidit ensuite lentement jusqu'à la température du cristal.

La durée nécessaire à l'établissement de l'équilibre de Fermi-Dirac est d'environ 200 fs après la fin de la pompe pour une densité injectée de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Cette cinétique extrêmement rapide n'a pu être expliquée qu'en décrivant les processus (principalement les collisions entre porteurs vu les densités utilisées ici) avec un modèle non-markovien, c'est-à-dire en tenant compte du passé des distributions et pas seulement de leur état présent.

L'équation de Boltzmann que nous avons d'abord utilisée et qui est markovienne s'est avérée inadaptée pour décrire les premiers temps de la relaxation parce qu'elle repose sur la règle d'or de Fermi qui sort de son domaine de validité. En l'utilisant dans un domaine temporel où l'écrantage se met tout juste en place, elle surestime le rôle des collisions échangeant des petits moments, en particulier pour les trous.

En revanche, la cinétique quantique, qui est non-markovienne, a permis d'obtenir des résultats en excellent accord avec l'expérience sans avoir recours à des paramètres ajustables. Elle a été dérivée dans le cadre du formalisme des équations de Bloch pour semiconducteurs qui ont en outre l'avantage de décrire l'absorption d'une façon cohérente en incluant les effets coulombiens qui modifient les spectres d'absorption.

Sur le plan expérimental, l'influence de plusieurs paramètres a été étudiée. Pour les densités supérieures à  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , la redistribution des énergies est paradoxalement ralentie avec l'augmentation du nombre de porteurs. La présence initiale de porteurs froids joue également un rôle important en accélérant la thermalisation. Par contre, l'excès d'énergie initial donné aux électrons n'a que peu d'effet sur la cinétique. L'étude séparée de la relaxation des électrons et des trous dans les puits quantiques a été amorcée, mais elle a apporté des résultats difficilement interprétables pour l'instant : nous observons bien un signal dû aux populations, mais il est en général perturbé par les pics excitoniques qui sont plus marqués dans les structures à deux dimensions.

A l'heure où je conclus, de nouveaux résultats expérimentaux et de nouveaux progrès dans la théorie continuent d'apparaître. Des expériences récentes menées au laboratoire par J. F. Lampin ont permis de mettre en évidence l'importance de la température des porteurs pré-injectés dans la détermination de leur influence sur la relaxation des porteurs hors d'équilibre. Elles n'ont pas été décrites ici, mais devraient être publiées prochainement.

Les théoriciens continuent aussi de développer de nouveaux modèles cohérents basés sur la cinétique quantique. Ils sont désormais indispensables vu les échelles de temps atteintes dans les expériences. Récemment, L. Bányai avec qui nous avons collaboré a inclus la modification de l'écrantage et la véritable expression du terme de relaxation des polarisations dans le modèle théorique, ce qui a permis de l'appliquer à des densités de porteurs plus fortes et des temps plus longs.

La seule limite atteinte dans nos expériences est la durée de l'injection des porteurs : la pompe ne peut être plus courte tout en étant aussi étroite spectralement. Les études à venir vont donc porter sur d'autres types d'expériences et d'autres matériaux. Ou encore sur le contrôle cohérent. Le transport à l'échelle femtoseconde mériterait aussi une étude particulière.

# Annexe A

## Rappels sur la seconde quantification

*Cette annexe a pour but de rappeler l'origine de l'expression de l'opérateur densité en seconde quantification qui a été introduit à la fin du premier chapitre.*

*L'opérateur densité est l'outil le plus adapté pour décrire le système d'électrons, car il en permet un traitement statistique, la fonction d'onde n'étant jamais connue avec précision, même au moment de l'injection. Il est en outre plus conforme à ce qui est mesuré dans l'expérience, c'est-à-dire la densité d'états occupés (proportionnelle à  $f_e$ ).*

### A.1 Les opérateurs création et annihilation

#### Fonction d'onde d'un système de plusieurs électrons

Au premier chapitre a été résolue l'équation de Schrödinger pour un électron plongé dans le champ du cristal (éq. 1.2). Ceci a permis de déterminer les fonctions d'onde  $\phi_{\vec{k}}$  associées aux différents états qu'il peut occuper dans les bandes de valence et conduction.

Cependant, le système est en général composé de plusieurs électrons. A cause de leur indiscernabilité, l'état du système est un peu plus compliqué à décrire. En particulier, on ne peut pas procéder en considérant que tel électron  $i$  est dans tel état  $\vec{k}_i$  (spin et indice de bande sous-entendus) et écrire la fonction d'onde globale simplement  $|1 : \vec{k}_1, \dots, i : \vec{k}_i\rangle$ . La fonction d'onde doit au contraire être antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons et est pour ce faire une superposition de ces états. On peut l'obtenir en appliquant l'opérateur

“antisymétriseur” à l’un de ces états :

$$|\vec{k}_1 \vec{k}_2 \dots\rangle = \sqrt{N!} A |1 : \vec{k}_1, \dots\rangle \quad (\text{A.1})$$

où  $A = \frac{1}{N!} \sum_{(i,j)} \epsilon_{(i,j)} P_{(i,j)}$ , avec  $\epsilon_{(i,j)}$  désignant la signature de la permutation  $P_{(i,j)}$  des électrons  $i$  et  $j$ . En notant simplement l’état  $|\vec{k}_1 \vec{k}_2 \dots\rangle$ , nous sous-entendons que seuls les états  $\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots$  sont occupés par un électron, les états vides n’apparaissant pas..

On remarque aussi qu’avec cette construction deux électrons ne peuvent occuper le même état (principe de Pauli), puisque l’application de l’antisymétriseur donnerait alors un résultat nul.

Par ailleurs, l’état antisymétrisé n’est défini qu’au signe près. En effet, si l’on considère par exemple un système de deux électrons, comme l’état “classique”  $|1 : \vec{k}_1, 2 : \vec{k}_2\rangle$  est indiscernable de l’état “classique”  $|1 : \vec{k}_2, 2 : \vec{k}_1\rangle$ , l’état correctement antisymétrisé s’écrit aussi bien  $\frac{1}{\sqrt{2}} (|1 : \vec{k}_1, 2 : \vec{k}_2\rangle - |1 : \vec{k}_2, 2 : \vec{k}_1\rangle)$  que  $\frac{1}{\sqrt{2}} (|1 : \vec{k}_2, 2 : \vec{k}_1\rangle - |1 : \vec{k}_1, 2 : \vec{k}_2\rangle)$ . Ils sont pourtant de signe opposés. Il faut donc prendre garde à l’ordre d’écriture des états individuels :  $|\vec{k}_1 \vec{k}_2\rangle = -|\vec{k}_2 \vec{k}_1\rangle$ .

### Les opérateurs création et annihilation

Il faut aussi tenir compte du fait que le nombre de particules peut varier au cours de l’évolution du système. Le formalisme des espaces de Fock (somme directe des espaces à  $n$  particules) se révèle alors très pratique. On introduit ainsi les opérateurs création  $a_k^\dagger$  (et respectivement annihilation  $a_k$ ) qui font passer d’un espace à  $n$  particules à un espace à  $(n+1)$  (resp.  $(n-1)$ ) particules :

$$\begin{aligned} a_{\vec{k}_1} |\vec{k}_1 \vec{k}_2 \dots\rangle &= |\vec{k}_2 \dots\rangle \\ a_{\vec{k}_1} |\vec{k}_2 \dots\rangle &= 0 \\ a_{\vec{k}_1}^\dagger |\vec{k}_2 \dots\rangle &= |\vec{k}_1 \vec{k}_2 \dots\rangle \\ a_{\vec{k}_1}^\dagger |\vec{k}_1 \vec{k}_2 \dots\rangle &= 0 \quad (\text{principe de Pauli}) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

où dans la première équation, on a pris garde de permuter éventuellement les  $\vec{k}_i$  en tenant compte de la signature, pour que celui qu’on détruit soit écrit complètement à gauche.

En particulier, un état peut être construit à partir du vide de la façon suivante :

$$|\vec{k}_1 \vec{k}_2 \dots\rangle = a_{\vec{k}_1}^\dagger a_{\vec{k}_2}^\dagger \dots |0\rangle \quad (\text{A.3})$$

Les propriétés immédiates sont :

-  $a_{\vec{k}}^\dagger$  et  $a_{\vec{k}}$  sont adjoints,

- les relations d'anticommutation :

$$\begin{aligned} [a_{\vec{k}_1}^\dagger, a_{\vec{k}_2}^\dagger]_+ &= 0 \\ [a_{\vec{k}_1}, a_{\vec{k}_2}]_+ &= 0 \\ [a_{\vec{k}_1}, a_{\vec{k}_2}^\dagger]_+ &= \delta_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

## A.2 Les opérateurs champs de particules

### Définition des opérateurs champs

La base des  $\{|\vec{k}_i\rangle\}$  sur laquelle nous avons développé les fonctions d'onde jusqu'à présent a été supposée discrète et normalisable, et liée à l'espace réciproque. Nous allons à présent définir un opérateur création (ou annihilation) de particule en un point donné de l'espace. On définit ainsi les opérateurs champs :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_i \phi_i(\vec{r}) a_i \quad \text{et} \quad \Psi^\dagger(\vec{r}) = \sum_i \phi_i^*(\vec{r}) a_i^\dagger \quad (\text{A.5})$$

où les  $\phi_i(\vec{r})$  sont des fonctions propres du hamiltonien à une particule (éq. 1.2).

Les principales propriétés sont les relations d'anticommutation :

$$\begin{aligned} [\Psi(\vec{r}), \Psi(\vec{r}')]_+ &= 0 \\ [\Psi^\dagger(\vec{r}), \Psi^\dagger(\vec{r}')]_+ &= 0 \\ [\Psi(\vec{r}), \Psi^\dagger(\vec{r}')]_+ &= \delta(\vec{r} - \vec{r}') \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

### Justification du terme "seconde quantification"

Il existe une autre façon d'introduire les opérateurs champs de particules à partir de l'équation de Lagrange pour un champ classique  $\psi$ , avec pour densité de lagrangien :

$$\mathcal{L} = i\hbar\psi^*\dot{\psi} - \frac{\hbar^2}{2m_c}\vec{\nabla}\psi^*\cdot\vec{\nabla}\psi - V(\vec{r})\psi^*\psi \quad (\text{A.7})$$

La procédure canonique de quantification donne alors un opérateur  $\Psi$  et un opérateur correspondant au moment conjugué  $\pi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}} = i\hbar\psi^*$  : cet opérateur se trouve être au facteur  $i\hbar$  près l'hermitique conjugué  $\Psi^\dagger$ .

L'équation de Schrödinger apparaît ainsi elle-même comme quantifiée ; les fonctions d'onde étant devenues des opérateurs [95].

### A.3 L'opérateur densité en seconde quantification

Pour définir l'opérateur densité en seconde quantification, on part de sa définition classique :

$$\rho(\vec{r}_0) = |\vec{r}_0\rangle \langle \vec{r}_0| \quad (\text{A.8})$$

que l'on transpose suivant la procédure canonique :

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \langle \phi_{\vec{k}'} | [|\vec{r}_0\rangle \langle \vec{r}_0|] | \phi_{\vec{k}} \rangle a_{\vec{k}'}^\dagger a_{\vec{k}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} a_{\vec{k}'}^\dagger a_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}} \quad (\text{A.9})$$

d'où :

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \Psi(\vec{r})^\dagger \Psi(\vec{r}) \quad (\text{A.10})$$

#### Propriété

Le vecteur  $[\Psi^\dagger(\vec{r}_0)|0 >]$  représente l'état à une particule localisé en  $\vec{r}_0$ , comme le montre l'identité :

$$\hat{\rho}(\vec{r}) [\Psi^\dagger(\vec{r}_0)|0 >] = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) [\Psi^\dagger(\vec{r}_0)|0 >] \quad (\text{A.11})$$

#### L'opérateur densité dans l'espace réciproque

L'expression (A.9) fait apparaître la décomposition de  $\hat{\rho}(\vec{r})$  dans l'espace réciproque ; on peut ainsi poser :

$$\hat{\rho}_{\vec{q}} = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}-\vec{q}}^\dagger a_{\vec{k}} \quad (\text{A.12})$$

#### Les trous et le spin

En pratique, il faut aussi tenir compte des bandes de valence et du spin. Ceci se fait sans difficulté particulière, en rajoutant un indice aux différentes variables ou opérateurs : par ex.  $a_{c,\vec{k},s}^\dagger$  (*resp.*  $a_{v,\vec{k},s}^\dagger$ ) pour la création d'un électron de conduction (*resp.* de valence) de spin  $s$ .

Cependant, on peut aussi préférer utiliser le formalisme "électron-trou". Dans ce cas, il convient de poser :

$$\begin{aligned} b_{-\vec{k},-s}^\dagger &= a_{v,\vec{k},s} \\ a_{\vec{k},s}^\dagger &= a_{c,\vec{k},s}^\dagger \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

L'énergie d'un trou est obtenue en retranchant l'énergie de l'électron "détruit" à l'énergie de la bande de valence complètement remplie :

$$E_{h,k} = -E_{v,k} + \sum_{\vec{q} \neq \vec{0}} V_q \quad (\text{A.14})$$





## Annexe B

# Remarques sur la distribution de Fermi-Dirac

*Nous nous proposons ici de faire quelques remarques sur la distribution de Fermi-Dirac en rapport avec nos expériences. Nous allons montrer que les différents types de porteurs doivent atteindre la même température, puis étudier la limite classique valable pour les faibles densités.*

### B.1 Entropie statistique d'un mélange électrons-trous

Nous avons établi au début du troisième chapitre l'expression de l'entropie d'une distribution d'électrons. Nous avons aussi démontré dans la note de bas de page <sup>(4)</sup> en utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange que pour une énergie totale et une température donnée, l'entropie est maximale pour une distribution de Fermi-Dirac.

Nous nous proposons ici de voir ce que deviennent ces conclusions au cas d'un mélange de plusieurs types de porteurs (électrons, trous lourds, trous légers).

L'expression de l'entropie du système comprenant les trois types de porteurs s'obtient facilement. Les électrons n'occupant pas des états de trous et vice-versa, on peut dénombrer séparément les façons de ranger les électrons dans les états électroniques, les trous lourds dans les états de trous lourds et les trous légers dans les états de trous légers. Le nombre de configurations global des trois gaz est alors simplement le produit des trois dénombrements. En prenant le logarithme pour obtenir l'entropie, on trouve que l'entropie totale est la somme

des entropies de chacun des gaz (il n'y a pas d'entropie de mélange) :

$$\begin{aligned} S &= S_e + S_{hh} + S_{lh} \\ &= -k \sum_{n=e, hh, lh} \int_0^\infty dE [f_n(E) \ln f_n(E) + (1 - f_n(E)) \ln(1 - f_n(E))] \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Si l'on considère que les trois distributions ne peuvent échanger que de l'énergie, mais pas des particules, alors les distributions d'équilibre ont la même température, mais pas les mêmes potentiels chimiques. Ceci se démontre avec la méthode des multiplicateurs de Lagrange comme au début du chapitre 3, mais avec comme contraintes de garder constants l'énergie totale ( $E_{tot} = E_e + E_{hh} + E_{lh}$ ) et le nombre de particules de chaque type de porteurs ( $N_e, N_{hh}, N_{lh}$ ). Pour maximiser  $S$ , on commence par définir la fonction  $S' = S - k\beta E_{tot} - k \sum_{n=e, hh, lh} \gamma_n N_n$ . Comme  $S$  et  $S'$  ne diffèrent que d'une constante, elles sont maximales pour la même distribution. L'avantage de  $S'$  est qu'elle inclut les contraintes.

$S'$  peut être considéré comme une fonction des  $f_i(E)$  qui sont toutes des variables indépendantes; pour maximiser  $S'$ , il suffit donc d'annuler ses dérivées partielles :

$$\frac{\partial S'}{\partial f_n(E)} = -k\rho_n(E) [1 + \ln f_n(E) - 1 - \ln(1 - f_n(E)) + \beta E + \gamma_n] \quad (\text{B.2})$$

d'où :

$$f_n(E) = \frac{1}{e^{\beta E + \gamma_n} + 1} \quad (\text{B.3})$$

On identifie alors  $\beta = 1/kT$  et  $\gamma_n = -\mu_n/kT$ . On constate que la température  $T$  est commune aux trois distributions ( $n = e, hh, lh$ ), mais que les potentiels chimiques diffèrent.

Si l'on considère possible l'échange de particules entre les bandes de trous, alors la contrainte n'est plus de garder constants séparément  $N_{hh}$  et  $N_{lh}$ , mais de garder constant la somme  $N_h = N_{hh} + N_{lh}$ . En recommençant le calcul de la maximisation de l'entropie, on constate que le potentiel chimique est commun aux deux types de trous.

## B.2 Relation entre l'énergie, la densité, la température et le potentiel chimique

Une distribution de Fermi-Dirac peut-être caractérisée par la donnée du couple  $(\mu, T)$  (potentiel chimique, température) ou par la donnée du couple  $(E, N)$  (énergie moyenne, nombre

de particules). Pour les électrons, le lien entre ces deux caractérisations n'est pas analytique, mais est donné par les intégrales :

$$N = \int_0^\infty dE \rho(E) f_e(E) \quad (\text{B.4})$$

$$E = \frac{1}{N} \int_0^\infty dE E \rho(E) f_e(E) \quad (\text{B.5})$$

Ce système permet de passer de  $(\mu, T)$  à  $(E, N)$ , mais pas l'inverse.

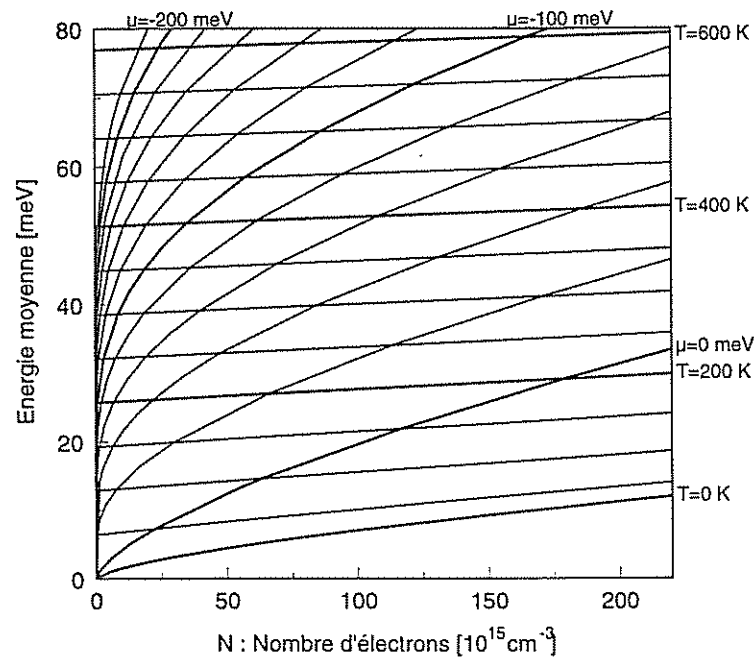


FIG. B.1 – Abaque reliant les deux couples de paramètres  $(E, N)$  et  $(\mu, T)$  qui caractérisent une distribution de Fermi-Dirac d'électrons (autour de  $N=10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).

L'abaque B.1 permet de choisir deux paramètres parmi  $\{ E, N, \mu, T \}$  et d'évaluer les deux autres, pour des densités d'électrons de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et des énergies moyennes proches de 40 meV.

### B.3 Limite classique de Maxwell-Boltzmann

La limite classique de la statistique de Fermi-Dirac correspond au cas  $f_e \ll 1$  : le gaz d'électrons est suffisamment dilué dans l'espace réciproque pour que le principe de Pauli ne

se fasse plus sentir. Il vient alors :

$$\frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} \simeq e^{-(E-\mu)/kT} \quad (\text{B.6})$$

Ceci permet d'intégrer (B.5) par partie et de faire apparaître l'intégrale de  $N$ . Après simplification, il reste :

$$E = \frac{3}{2}kT \quad (\text{B.7})$$

Sur l'abaque, on constate que cette loi approximative est bien vérifiée, sauf lorsque l'on est près de la courbe  $T=0$  K. Elle l'est rigoureusement lorsque  $N$  tend vers 0.

## B.4 Ordres de grandeur dans nos expériences

En pratique dans nos expériences, la condition  $f_n \ll 1$  ( $n = e, hh, lh$ ) est bien respectée, sauf lorsque la densité de porteurs injectés est supérieure à quelques  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , où lorsque les délais pompe-sonde sont grands et que les porteurs se sont accumulés en bas de bande.

Ceci justifie que l'on considère qu'à l'équilibre thermique on ait non seulement égalité des températures entre les différentes distributions de porteurs, aussi égalité de leurs énergies moyennes.

## Table des figures

0.1	16 spectres d'absorption différentielle pour différents délais pompe-sonde séparés de 40 fs dans un échantillon d'arséniure de gallium refroidi à 15 K. La pompe est à 1610 meV, sa durée est de 130 fs à mi-hauteur et le nombre de paires créées est d'environ $5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .	3
1.1	Structure cristalline de l'arséniure de gallium	6
1.2	Première zone de Brillouin de l'arséniure de gallium	7
1.3	Les orbitales moléculaires de GaAs (à gauche) et la structure de bandes de GaAs (à droite). La bande la plus profonde n'est pas représentée et se situe entre -12 et -8 eV.	8
1.4	Les coefficients des fonctions d'onde d'un électron de GaAs sur la base $ iS\rangle$ , $ (X \pm iY)\rangle$ , $ Z\rangle$ en fonction du vecteur d'onde.	13
1.5	Dépendance angulaire des carrés des éléments de matrice pour les transitions entre les trois bandes de valence et la bande de conduction [13]. $Z'$ correspond à l'axe de la polarisation de la pompe et $Y'$ à celui de la sonde.	17
1.6	Coefficient d'absorption pour un échantillon de GaAs d'épaisseur $L = 650 \text{ nm}$ .	19
2.1	Principe de la méthode pompe-sonde dégénérée	31
2.2	Principe de la mesure par photoluminescence résolue en temps.	32
2.3	Principe de la méthode pompe-sonde non dégénérée	35
2.4	Vue d'ensemble du montage expérimental	36
2.5	Les lignes de compression du faisceau sonde	40
2.6	Corrélation croisée de l'impulsion sonde comprimée avec une référence à 1.55 eV	42
2.7	Tableau récapitulatif des procédures de compression.	43
2.8	Dérivée de la phase de l'impulsion sonde non comprimée.	43

2.9	Profil des faisceaux pompe et sonde . . . . .	46
2.10	Les étapes de la préparation d'un échantillon . . . . .	46
2.11	Spectres d'absorption différentielle pour différents délais pompe-sonde (en perspective) séparés par des pas de 40 fs, pour différentes énergies d'excitation et différentes densités de porteurs injectés. . . . .	51
2.12	Position des populations initiales sur les spectres de la sonde en fonction de l'énergie de la pompe. Les droites correspondent aux positions attendues dans l'hypothèse des masses effectives constantes et la couleur des points indique la densité de porteurs. . . . .	52
3.1	Quatre distributions d'un système de 16 électrons ayant à chaque fois l'énergie $E_{tot} = 72$ (unité arbitraire), et le nombre de configurations $\Omega$ correspondant. La distribution la plus probable (d) a une allure de Fermi-Dirac. Comme les énergies sont discrétisées, le graphe est présenté comme un histogramme où chaque niveau est élargie pour que le lecteur imagine plus facilement le passage à un continuum. . . . .	57
3.2	Réchauffement des trous par les électrons : Partie supérieure des cadres : distribution initiale après une injection instantanée de $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ paires par une pompe centrée à 1610 meV. En dessous, les distributions à l'équilibre : en noir, seules les collisions entre un même type de porteurs sont permises ; en gris, les différents types de porteurs ont échangé de l'énergie et ont atteint la même température d'équilibre. Les trous lourds ont été considérablement réchauffés par les électrons. (Les transitions entre bandes de trous n'ont pas été prises en compte.) . . . . .	59
3.3	Relaxation d'un gaz d'électrons (sans trous) de densité $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et d'énergie moyenne 40 meV. Fig. a : la distribution évolue par des interactions de sphères dures (élément de matrice constant) ; Fig. b : par des interactions coulombiennes. Fig. c : Evolution de l'entropie dans le cas coulombien. L'échelle de temps est arbitraire et les calculs ont été réalisés sur 130 meV. . . . .	62
3.4	Temps caractéristique de l'émission d'un phonon LO en fonction de l'énergie d'excès initiale de l'électron, d'après la formule (3.11). . . . .	65

- 3.5 A gauche: 20 spectres d'absorption différentielle séparés de 40 fs. A droite: évolution du nombre d'électrons  $N(t)$  et de l'énergie d'excès moyenne  $E_{moy}(t)$ . En pointillé: exponentielle décroissante avec un temps caractéristique de 180 fs. (Ce graphe a été acquis avec l'ancienne installation, un oscillateur CPM amplifié par un laser à vapeur de cuivre.) . . . . . 68
- 3.6 Spectres d'absorptions différentielles pour des longs délais. A gauche: à forte densité ( $6.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), à droite: pour une densité moyenne ( $6.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). La diminution des aires avec le temps reflète la recombinaison radiative entre porteurs. . . . . 69
- 3.7 Relaxation simulée numériquement par l'équation de Boltzmann dans deux cas: en haut, seules les collisions entre les électrons sont possibles, ainsi que l'émission de phonons LO; en bas (et au milieu), les trois types de porteurs interagissent et peuvent émettre des phonons LO. Pour les deux simulations, les densités sont de  $5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et la pompe est centrée à 1590 meV (soit 71 meV d'excès), avec une largeur de 17 meV et une durée à mi-hauteur de 120 fs. Pour les graphes avec les délais en perspective, les pas sont de 20 fs sauf pour celle du haut où les 10 derniers délais sont espacés de 200 fs. Les graphes des électrons ont aussi été tracés à droite sans la perspective de façon à mieux observer l'accélération de la thermalisation et le refroidissement par les trous. . . 76
- 3.8 Evolution d'une distribution d'électrons d'après les équations de Bloch pour semiconducteurs. Le terme de relaxation traite les collisions en incluant les effets de mémoire. La densité de paires est de  $n=6.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et a été injectée avec un excès de 70 meV par rapport à la bande interdite. . . . . 87
- 3.9 En haut: Spectres d'absorption différentielle calculés à partir des équations de Bloch en tenant compte des effets de mémoire pour une densité de  $6.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . En bas: Spectres d'absorption différentielle expérimentaux. . . . . 90
- 3.10 Effet de la renormalisation de la pulsation de Rabi ( $V_p$ ) et de celle des énergies ( $V_f$ ) dans le calcul de l'absorption différentielle au délai 0 fs, (d'après Bányai & al.). (NB: le signal de la courbe "sans renormalisation" est légèrement négatif sur les bords du graphe en raison des imprécisions des transformées de Fourier). 92



4.1	Spectres d'absorption différentielle dans le GaAs intrinsèque à $T=15$ K pour différentes densités injectées (les délais sont en perspective et les pas sont de 40 fs). L'excès d'énergie est commun (pompe à 1610 meV, soit 91 meV d'excès par rapport à l'énergie de la bande interdite). . . . .	96
4.2	Spectres d'absorption différentielle pour deux différents excès d'énergie initiale (71 et 108 meV à gauche et à droite respectivement). Les délais pompe-sonde sont séparés de 40 fs. Le nombre de porteurs injectés est très proche pour les deux figures (environ $5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ à gauche et $8.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ à droite) et la durée de la pompe est de 130 fs dans les deux cas. . . . .	98
4.3	Spectres d'absorption différentielle dans le GaAs non dopé, dopé p et dopé n à $T=15$ K. Le pas entre chaque spectre est de 40 fs, l'énergie de la pompe est 1606 meV et sa durée 130 fs. La densité injectée par la pompe est d'environ $6.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . . . . .	100
4.4	Spectres d'absorption différentielle dans le GaAs intrinsèque à 15 K. Les délais pompe-sonde sont séparés de 40 fs, la pompe est à 1610 meV et sa durée est de 130 fs. (a) Relaxation accélérée par la présence de porteurs froids pré-injectés. (b et c) Relaxation sans pré-injection. (b) : la pompe injecte autant de porteurs que la pompe en (a). Et (c) : la pompe injecte autant de porteurs que la pompe et la prépompe réunies en (a). . . . .	102
4.5	Réchauffement des électrons froids. Spectres d'absorption différentielle dans le GaAs intrinsèque pour différents délais pompe-sonde séparés de 40 fs (en perspective). Aux délais négatifs, le signal reflète la distribution pré-injectée ( $4.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , $T=15$ K). La pompe est à 1610 meV, elle a une durée de 130 fs à mi-hauteur et injecte environ une densité de $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . . . . .	103
4.6	Schéma de la structure à puits quantiques et principe de la méthode pompe-sonde pour l'observation des électrons dans ces puits (Réf. 36M66). . . . .	105
4.7	A gauche : Energies de confinement des niveaux calculée. A droite : le spectre d'absorption linéaire. . . . .	106

4.8	Spectres d'absorption différentielle de la structure à puits quantiques symétriques pour différents délais dont l'origine est arbitraire. Leur ligne de base a été décalé pour une meilleur visibilité. La pompe est à 1687 meV, sa largeur est environ 18 meV à mi-hauteur et sa durée est de 130 fs. Le nombre de porteurs injectés est de l'ordre de $10^{11}$ cm <sup>-2</sup> par puits. . . . .	107
4.9	Schéma de la structure à puits quantiques asymétriques et principe de la méthode pompe-sonde pour l'observation des trous dans ces puits (Réf. 17Q54). .	108
4.10	A gauche : Energies de confinement des niveaux des puits calculée. A droite : le spectre d'absorption linéaire. . . . .	109
4.11	Spectres d'absorption différentielle de la structure à puits quantiques asymétriques. Les spectres sont séparés de 40 fs (sauf la première : 1 ps) et sont décalés vers le haut avec le délai pour une meilleur lisibilité. L'origine des délais est arbitraire. La ligne de base de chaque spectre se repère à chaque extrémité où le signal a été ramené à 0. La pompe est à 1722 meV, sa largeur est environ 18 meV à mi-hauteur et sa durée est de 130 fs. . . . .	110
B.1	Abaque reliant les deux couples de paramètres (E,N) et ( $\mu$ ,T) qui caractérisent une distribution de Fermi-Dirac d'électrons (autour de $N=10^{17}$ cm <sup>-3</sup> ). . . . .	123



## Bibliographie

- [1] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Holt-Saunders, 1976. p. 74 et p. 89.
- [2] G. F. Koster, *Space groups and their representations*. Academic Press, 1957.
- [3] L. M. Falikov, *Group theory and its physical applications*. The University of Chicago Press, 1966.
- [4] G. Fishman, *Energie et fonction d'onde des semi-conducteurs*. Les Editions de Physique, 1988.
- [5] E. O. Kane, "Band structure of indium antimonide," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 1, p. 249, 1957.
- [6] E. O. Kane, "The k.p method," in *Semiconductor and Semimetals*, vol. I, p. 75, 1966.
- [7] G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostuctures*. Les Editions de Physique, 1988. chap. II.
- [8] C. Hermann and C. Weisbuch, "k.p perturbation theory in III-V compounds and alloys: a reexamination," *Phys. Rev. B*, vol. 15, p. 823, 1977.
- [9] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik*, vol. III/17a. Springer ed., 1982.
- [10] N. Peyghambarian, S. W. Koch, and A. Mysyrowicz, *Introduction to semiconductor optics*. Prentice Hall, 1993. Chap. 5.

- [11] B. P. Zakharchenya, D. N. Mirlin, V. I. Perel', and I. I. Reshina, "Spectrum and polarization of hot-electron photoluminescence in semiconductors," *Sov. Phys. Usp.*, vol. 25, p. 143, 1982.
- [12] E. J. Johnson, R. J. Seymour, and R. R. Alfano, "Photoluminescence of spin-polarized electrons in semiconductors," in *Semiconductors probed by ultrafast laser spectroscopy*, vol. II, p. 199, 1984.
- [13] S. A. Lyon, "Spectroscopy of hot carriers in semiconductors," *Journal of Luminescence*, vol. 35, p. 121, 1986.
- [14] R. J. Elliott, "Intensity of optical absorption by excitons," *Phys. Rev.*, vol. 108, p. 1384, 1957.
- [15] J. H. Collet, S. Hunsche, H. Heesel, and H. Kurz, "Influence of electron-hole correlations on the absorption of GaAs in the presence of nonthermalized carriers," *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 10649, 1994.
- [16] J.-P. Likforman, *Saturation sélective d'excitons et effets de cohérence dans des puits quantiques en arséniure de gallium*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 1994.
- [17] M. Lindberg and S. W. Koch, "Effective Bloch equations for semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 38, p. 3342, 1988.
- [18] A. V. Kuznetsov, "Interaction of ultrashort light pulses with semiconductors: effective Bloch equations with relaxation and memory effects," *Phys. Rev. B*, vol. 44, p. 8721, 1991.
- [19] H. Haug and S. Koch, *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*. World Scientific, 3rd ed., 1994.
- [20] C. V. Shank, R. L. Fork, R. F. Leheny, and J. Shah, "Dynamics of photoexcited GaAs band-edge absorption with subpicosecond resolution," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 42, p. 112, 1979.
- [21] J. L. Oudar, D. Hulin, A. Migus, A. Antonetti, and F. Alexandre, "Subpicosecond spectral hole burning due to nonthermalized photoexcited carriers in GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, p. 2074, 1985.

- [22] W. H. Knox, C. Hirlimann, D. A. B. Miller, J. Shah, D. S. Chemla, and C. V. Shank, "Femtosecond excitation of nonthermal carrier populations in GaAs quantum wells," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, p. 1191, 1986.
- [23] W. H. Knox, D. S. Chemla, G. Livescu, J. E. Cunningham, and J. E. Henry, "Femtosecond carrier thermalization in dense Fermi seas," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, p. 1290, 1988.
- [24] J.-P. Foing, D. Hulin, M. Joffre, M. K. Jackson, J.-L. Oudar, C. Tanguy, and M. Combescot, "Absorption edge singularities in highly excited semiconductors," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, p. 110, 1992.
- [25] S. Hunsche, H. Heesel, A. Ewertz, H. Kurz, and J. H. Collet, "Spectral-hole burning and carrier thermalization in GaAs at room temperature," *Phys. Rev. B*, vol. 48, p. 17818, 1993.
- [26] S. Bar-Ad, P. Kner, M. V. Marquezini, D. S. Chemla, and K. El Sayed, "Carrier dynamics in the quantum kinetic regime," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3177, 1996.
- [27] A. Leitenstorfer, C. Fürst, A. Laubereau, W. Kaiser, G. Tränkle, and G. Weimann, "Femtosecond carrier dynamics in GaAs far from equilibrium," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, p. 1545, 1996.
- [28] J. P. Foing, *Etude d'une distribution de porteurs hors d'équilibre dans l'arséniure de gallium par spectroscopie femtoseconde*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, Paris, 1991.
- [29] S. Tanaka, H. Kobayashi, H. Saito, and S. Shionoya *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 49, p. 1051, 1980.
- [30] R. J. Seymour, M. R. Junnarkar, and R. R. Alfano *Solid State Commun.*, vol. 41, p. 657, 1982.
- [31] K. Leo and W. W. Rühle, "Influence of carrier lifetime on the cooling of a hot electron-hole plasma in GaAs," *Solid State Commun.*, vol. 62, p. 659, 1986.
- [32] X. Q. Zhou, K. Leo, and H. Kurz, "Ultrafast relaxation of photoexcited holes in n-doped III-V compounds studied by femtosecond luminescence," *Phys. Rev. B*, vol. 45, p. 3886, 1992.

- [33] T. Elsaesser, J. Shah, L. Rota, and P. Lugli, "Initial thermalization of photoexcited carriers in GaAs studied by femtosecond luminescence spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, p. 1757, 1991.
- [34] D. W. Snoke, W. W. Rühle, Y. Lu, and E. Bauser, "Nonthermalized distribution of electrons on picosecond time scale in GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, p. 990, 1992.
- [35] P. Supancic, U. Hohenester, P. Kocevar, D. Snoke, R. M. Hannak, and W. W. Rühle, "Transport analysis of the thermalization and energy relaxation of photoexcited hot electrons in Ge-doped GaAs," *Phys. Rev. B*, vol. 53, p. 7785, 1996.
- [36] M. Hartig, S. Haacke, P. E. Selbmann, B. Deveaud, R. A. Taylor, and L. Rota, "Efficient intersubband scattering via carrier-carrier interaction in quantum wells," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, p. 1940, 1998.
- [37] E. O. Goebel and O. Hildebrand, "Thermalization of the electron-hole plasma in GaAs," *Phys. Stat. Sol.*, vol. 88, p. 645, 1978.
- [38] R. G. Ulbrich, J. A. Kash, and J. C. Tsang, "Hot-electron recombination at neutral acceptors in GaAs: a cw probe of femtosecond intervalley scattering," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 62, p. 949, 1989.
- [39] J. A. Kash, "Carrier-carrier scattering in GaAs: Quantitative measurements from hot (e,A) luminescence," *Phys. Rev. B*, vol. 40, p. 3455, 1989.
- [40] A. J. Taylor, D. J. Erskine, and C. L. Tang, "Ultrafast relaxation dynamics of photoexcited carriers in GaAs and related compounds," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 2, p. 663, 1985.
- [41] K. Seeger in *Electronic Materials*, 1973. chap. 5.
- [42] P. C. Becker, H. L. Fragnito, C. H. B. Cruz, R. L. Fork, J. E. Cunningham, J. E. Henry, and C. V. Shank, "Femtosecond photon echoes from band-to-band transitions in GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, p. 1647, 1988.
- [43] R. Tommasi, P. Langot, and F. Vallée, "Femtosecond hole thermalization in bulk GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, p. 1361, 1995.

- [44] P. Langot, R. Tommasi, and F. Vallée, "Nonequilibrium hole relaxation dynamics in an intrinsic semiconductor," *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 1775, 1996.
- [45] P. Langot, N. Del Fatti, D. Christoflos, R. Tommasi, and F. Vallée, "Femtosecond investigation of hot phonon effect in GaAs at room temperature," *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 14487, 1996.
- [46] N. Del Fatti, P. Langot, R. Tommasi, and F. Vallée, "Ultrafast hole-phonon interactions in GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, p. 75, 1997.
- [47] D. Hulin, A. Antonetti, L. L. Chase, J. L. Martin, A. Migus, and A. Mysyrowicz, "Electron-hole plasma in CuCl after subpicosecond photoexcitation," *Opt. Commun.*, vol. 42, p. 260, 1982.
- [48] J. L. Oudar, A. Migus, D. Hulin, G. Grillon, J. Etchepare, and A. Antonetti, "Femtosecond orientational relaxation of photoexcited carriers in GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, p. 384, 1984.
- [49] J. Dubard, J. L. Oudar, F. Alexandre, D. Hulin, and A. Orzag, "Ultrafast absorption recovery due to stimulated emission in GaAs/AlGaAs multiple quantum wells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 50, p. 821, 1987.
- [50] A. Alexandrou, V. Berger, and D. Hulin, "Direct observation of electron relaxation in intrinsic GaAs using femtosecond pump-probe spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 52, p. 4654, 1995.
- [51] A. Alexandrou, V. Berger, D. Hulin, and V. Thierry-Mieg, "Ultrafast relaxation of photoexcited electrons in undoped GaAs measured by absorption saturation of spin-orbit-split transitions," *Phys. Status Solidi B*, vol. 188, p. 335, 1995.
- [52] F. X. Camescasse, A. Alexandrou, D. Hulin, L. Bányai, D. B. Tran Thoai, and H. Haug, "Ultrafast electron redistribution through coulomb scattering in undoped GaAs: Experiment and theory," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 5429, 1996.
- [53] J. Feldmann, J. Nunnenkamp, G. Peter, E. Göbel, J. Kuhl, K. Ploog, P. Dawson, and C. T. Foxon, "Experimental study of the  $\Gamma$ -X electron transfer in type-II (Al,Ga)As/AlAs superlattices and multiple-quantum-well structures," *Phys. Rev. B*, vol. 42, p. 5809, 1990.



- [54] T. B. Norris, "Femtosecond pulse amplification at 250 kHz with a Ti:sapphire regenerative amplifier and application to continuum generation," *Opt. Lett.*, vol. 17, p. 1009, 1992.
- [55] R. L. Fork, C. V. Shank, C. Hirlimann, R. Yen, and W. J. Tomlinson, "Femtosecond white-light continuum pulses," *Opt. Lett.*, vol. 8, p. 1, 1983.
- [56] M. K. Reed, L. K. Steiner-Shepard, and D. K. Negus, "Widely tunable femtosecond optical parametric amplifier at 250 kHz with a Ti:sapphire regenerative amplifier," *Opt. Lett.*, vol. 19, p. 1855, 1994.
- [57] K. El Sayed and C. J. Stanton, "Lineshape analysis of differential transmission spectra in the coherent regime," *Phys. Rev. B*, vol. 55, 1997.
- [58] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet, *Physique Statistique*. Hermann, 1989. Chap. IV Evolution vers l'équilibre et irréversibilité, II.B.1 Le théorème H, p.552.
- [59] C. J. Stanton, D. W. Bailey, and K. Hess, "Femtosecond-pump, continuum-probe nonlinear absorption in GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, p. 231, 1990.
- [60] J. Collet, J. L. Oudar, and T. Amand, "Subpicosecond plasma dynamics and absorption saturation in GaAs," *Phys. Rev. B*, vol. 34, p. 5443, 1986.
- [61] M. A. Osman and D. K. Ferry, "Monte Carlo investigation of the electron-hole-interaction effects on the ultrafast relaxation of hot photoexcited carriers in GaAs," *Phys. Rev. B*, vol. 36, p. 6018, 1987.
- [62] D. W. Snoke and J. P. Wolfe, "Population dynamics of a Bose gas near saturation," *Phys. Rev. B*, vol. 39, p. 4030, 1989.
- [63] D. W. Snoke, W. W. Rühle, Y. Lu, and E. Bauser, "Evolution of a nonthermal electron energy distribution in GaAs," *Phys. Rev. B*, vol. 45, p. 10979, 1992.
- [64] D. C. Scott, R. Binder, and S. W. Koch, "Ultrafast dephasing through acoustic plasmon undamping in nonequilibrium electron-hole plasmas," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, p. 347, 1992.

- [65] D. W. Snoke, "Density dependence of electron scattering at low density," *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 11583, 1994.
- [66] M. G. Kane, K. W. Sun, and S. A. Lyon, "Ultrafast carrier-carrier scattering among photoexcited nonequilibrium carriers in GaAs," *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 7428, 1994.
- [67] H. Fröhlich, "Theory of the electrical breakdown in ionic crystals," *Proc. Roy. Soc. A*, vol. 160, p. 280, 1937.
- [68] H. Fröhlich, "Electrons in lattice fields," *Adv. Phys.*, vol. 3, p. 325, 1954.
- [69] G. D. Mahan, *Many-particle Physics*. Plenum Press, NY, 1986. Chap. 1, Sec 1.3.E. Electron-Phonon interaction/ polar coupling p. 42.
- [70] C. Fürst, A. Leitenstorfer, A. Laubereau, and R. Zimmermann, "Quantum kinetics electron-phonon interaction in GaAs: Energy nonconserving scattering events and memory effects," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, p. 3733, 1997.
- [71] A. Leitenstorfer, A. Lohner, T. Elsaesser, S. Haas, F. Rossi, T. Kuhn, W. Klein, G. Boehm, G. Tränkle, and G. Weimann, "Ultrafast coherent generation of hot electrons studied via band-to-acceptor luminescence in GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, p. 1687, 1994.
- [72] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique Quantique*, vol. II. Hermann, 1e ed., 1973. XIII C 2 c, Validité du traitement de perturbation utilisé, p. 1283. Voir aussi le complément D-XIII, Désintégration d'un état discret couplé de manière résonnante à un continuum d'états finals, p. 1332.
- [73] A. V. Kuznetsov, "Coherent and non-markovian effects in ultrafast relaxation of photoexcited hot carriers: A model study," *Phys. Rev. B*, vol. 44, p. 13381, 1991.
- [74] H. Haug, "Interband quantum kinetics with LO-phonon scattering in a laser-pulse-excited semiconductor," *Phys. Status Solidi B*, vol. 173, p. 139, 1992.
- [75] L. Bányai, D. B. Tran Thoai, C. Remling, and H. Haug, "Interband quantum kinetics with LO-phonon scattering in a laser-pulse-excited semiconductor," *Phys. Status Solidi B*, vol. 173, p. 149, 1992.

- [76] J. Schilp, T. Kuhn, and G. Mahler, "Electron-phonon quantum kinetics in pulse-excited semiconductors: Memory and renormalization effects," *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 5435, 1994.
- [77] L. Bányai, D. B. Tran Thoai, E. Reitsamer, H. Haug, D. Steinbach, M. U. Wehner, M. Wegener, T. Marschner, and W. Stolz, "Exciton-LO-phonon quantum kinetics: Evidence of memory effects in bulk GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, p. 2188, 1995.
- [78] M. Woerner, T. Elsaesser, and W. Kaiser, "Relaxation processes of hot holes in p-type germanium studied by picosecond infrared spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 45, p. 8378, 1992.
- [79] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet, *Physique Statistique*. Hermann, 1989. Appendice III-3-b p.986, note 12.
- [80] G. D. Mahan, *Many-particle Physics*. Plenum Press, NY, 1986. Chap. 5, Sec 5.5.B. Model Dielectric Functions/ Lindhard, or RPA.
- [81] C. Kittel, *Quantum theory of solids*. John Wiley & Sons Inc., 2de ed., 1987. Ch. 6: Many-body techniques and the electron gas, p. 99.
- [82] R. Combescot, *Cours de Physique du solide, DEA de Physique Quantique*. LPS, Ecole Normale Supérieure de Paris, 1994.
- [83] M. Combescot, *Cours de Physique du solide de deuxième année de DEA*. GPS, Université Paris VI, 1995.
- [84] K. El Sayed, L. Bányai, and H. Haug, "Coulomb quantum kinetics and optical dephasing on the femtosecond time scale," *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 1541, 1994.
- [85] L. Rota and D. K. Ferry, "Monte Carlo investigation of carrier-carrier effects in femtosecond pump and probe experiments," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, p. 2883, 1993.
- [86] N. Nintunze and M. A. Osman, "Ultrafast relaxation of highly photoexcited carriers in p-type and intrinsic GaAs," *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 10706, 1994.
- [87] H. Haug and C. Ell, "Coulomb quantum kinetics in a dense electron gas," *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 2126, 1992.

- [88] K. El Sayed, "Early stage of the coulomb kinetics: Carrier screening and optical dephasing," in *Microscopic Theory of Semiconductors: Quantum Kinetics, Confinement and Lasers* (S. W. Koch, ed.), p. 1, 1995.
- [89] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique Quantique*, vol. I. Hermann, 1e ed., 1973. Compl. L-III 15, Le point de vue d'interaction, p. 346.
- [90] R. Zimmermann and J. Wauer, "Non-markovien relaxation in semiconductors : an exactly soluble model," *J. Lumin.*, vol. 58, p. 271, 1994.
- [91] L. Bányai, Q. T. Vu, B. Mieck, and H. Haug, "Ultrafast quantum kinetics of time-dependent rpa-screened coulomb scattering," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, p. 882, 1998.
- [92] Q. T. Vu, L. Bányai, H. Haug, F. X. Camescasse, J. Likforman, and A. Alexandrou, "Screened coulomb quantum kinetics for resonant femtosecond spectroscopy in semiconductors," *Phys. Rev. B*, 1998? soumis à l'éditeur.
- [93] F. X. Camescasse, A. Alexandrou, and D. Hulin, "Ultrafast electron relaxation through coulomb collisions in GaAs," *Phys. Status Solidi B*, vol. 204, p. 293, 1997.
- [94] G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostuctures*. Les Editions de Physique, 1988. chap. III, p. 102 et suivantes.
- [95] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Photons et atomes*. Ed. du CNRS, 1987. Voir la rubrique Lagrangien dans l'index.



# Index

## Absorption

coefficient d'-, 9, 13, **13**, 14, 15, 17-20,  
**21**, 25, 27, 30, 50, 88, 89  
 de phonons, 63, 64  
 différentielle, **30**, 31, 33, 34, **34**, 48-50,  
 58, 67, 68, 77, 86, 87, **88**, 89, 90, 95,  
 98, 101, 104, 106, 109-111  
 saturation d'-, 20, 29-31, 33, 34, 50, 74  
 spectres d'-, 19, 25, 26, 89

## Amplificateur

paramétrique, 37  
 régénératif, 35, 37, 45, 49

Argon, laser à -, 35-37

Autocorrélateur, 38

Automodulation de phase, 37, 49

Bande, structure de -, 12

BBO, cristal de -, 36, 38

## Bloch

fonction de -, 9  
 théorème de -, 9  
 équations de -, **21**, 24, 25, 27, 78, 83,  
 87-89

## Boltzmann

entropie, 56  
 Théorème H, 58  
 équation de -, 61, 70, **70**, 71, **71**, 73-75,

77, 78, 82, 83, 85-87

Brillouin, zone de -, **6**, **7**, 9, 12

Coefficient d'absorption, 13, **13**, 14, 15, 17-  
 20, **20**, 21, 25, 27, 30, 50, 88, 89

Collisions, 58, **58**, 59-61, 63-66, 71, 72, 74,  
 75, 77-79, 82-87, 95, 97, 98, 101,  
 104

taux de-, intégrale de-, 60, **60**, 72, 75,  
 78, 82, 83, 85, 86

Compression, ligne de-, 38, 39, 41, 44

Conversion vers le haut, 31

Corrélation (d'impulsions), 33, 41, **41**

Cristallographiques, propriétés -, 5

Cryostat, 35, 36, 43, 47

Debye-Hückel, écrantage de -, 73

Dispersion de vitesse de groupe, 38-41

Dopage, Dopé, 32, 34

Drude, écrantage de -, 73

Détecteur, 35, 36, **47**

Echantillon, 19, 32, 35, 36, 38, 39, 41, 43,  
 45, **45**, 46, 47, 49, 50, 64, 74, 99,  
 101, 104, 106

Ecrantage, 60, 61, 72, **72**, 73, 74, 85, 91, 97

Effets de mémoire, 78, 82, 84, 89

Elliott, formule d'-, 19, 27

## Emission

de phonons, 63, 64, 66, 69, 72, 74, 75,  
77, 84

de photons, 14, 66, 68, 69

## Entropie, 56–58, 61

Fermi-Dirac, 53, 56, 57, **57**, 58, 61, 73, 75,  
77, 87

## Groupe de symétrie de GaAs, 6

## Hartree-Fock, 9, 72, 73, 78

## Indice de réfraction, 38, 40, 44

## Kane, modèle de -, 9–11

## KDP, cristal de -, 41

## Lagrange, multiplicateurs de -, 57

Lame  $\lambda/2$ , 45

## Landau, développement à la -, 86

## Ligne de prismes, 36, 39

## Ligne de réseaux, 36, 39–41, 44

## Lindhard, formule de -, 73

## Lyot, filtre de -, 45

## Markovien, (non-), 66, 78, 83

Masse effective, 11, **11**, 12, 17, 19, 22, 50,  
58, 60, 64, 66, 73, 74, 86, 91

## Mira, 37, 38

## Modulateur mécanique (Chopper), 49

## Montage expérimental, 36

## Multiplicateurs de Lagrange, 57

## Méthode de mesure, 29, 33

luminescence, 31, 32, 34

pompe-sonde dans les puits quantiques,  
104

pompe-sonde dégénérée, 30, 35

pompe-sonde non dégénérée, 34

## Méthode k.p, 9

## Obturbateur, 36, 45, 49, 101, 103

## OPA, 36–38

## Orbitale moléculaire, 6

Oscillateur, 31, 35, 37, **37**, 45

## Oscillateur CPM, 68

Phonon, interaction électron-, 63, **63**, 84,  
85, 91

## Point de vue d'interaction, 79

## Pompe, 35, 36

absorption, 16, 17, 30, 34, 46, 48, 50,  
87–89, 99, 101, 103–107, 109

création, 31, 37, 38, 45, **45**, 49

diffusion, 45, 48

durée, **45**, 50, 75, 84, 87, 89, 98

profil, **45**, 50

pré-pompe, 101

énergie, 30, **45**, 50, 66, 87, 95, 98, 109

Profil des faisceaux, **45**, 50

## Puits quantiques, 104–110

## Q-switch, 37

Rapport signal/bruit, 35, **48**

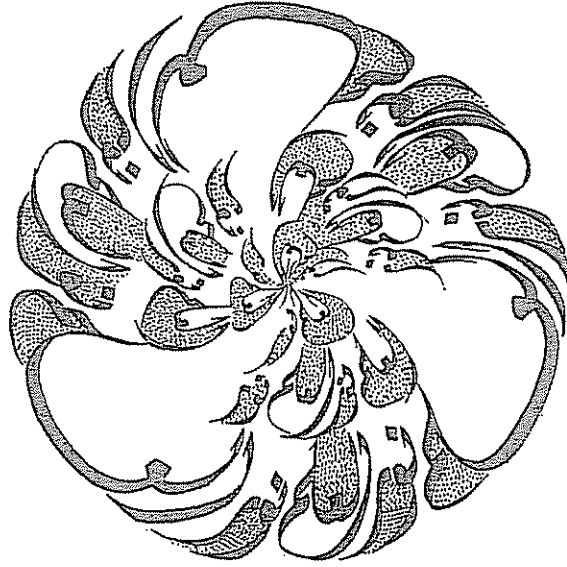
## RegA, 37, 38, 41

## Renormalisation

de la pulsation de Rabi, 23, 25, 88, 89,  
91

- des énergies, 24, 25, 88, 91
- Règle d'or de Fermi, **75**, 77
  - absorption de lumière, 13, 14, 20
  - collisions, 60, 83, 86
  - interaction électron-phonon, 63, 66, 77
- Sommerfeld, facteur de -, 19, **19**, 20, **25**, 26, 27, 91
- Sonde, 35, 36
  - absorption, 16, 17, 30, 34, 46, 48, 50, 66, 88, 89
  - compression, durée, 39, 43, 44, 86, 88, 89
  - création, 31, **37**, **38**
  - profil, 45, **45**
- Spectromètre, 36, 47–49
- Streak-camera, 31
- TeO<sub>2</sub>, cristal de -, 37, 45
- Thomas-Fermi, écrantage de -, 73
- Titane-Saphir, 35–37
- Zone de Brillouin, 6, 7, 9, 12
- Zéro pompe-sonde, 33, **50**, 89, 98





الحلم نور

*La connaissance, c'est la lumière.*

## Summary

This work concerns the electron relaxation in semiconductors and, in particular, in gallium arsenide. It provides new information on the fundamental processes, like carrier scattering, which cause a change of the electron energy and which are important for the functioning of electronic or optoelectronic devices.

The study is based on the use of femtosecond lasers and on an original nondegenerate pump-probe technique : the pump pulse injects electrons and holes in a very short time, while the probe pulse is tuned to another higher-lying transition using the spin-orbit split-off valence band. This enables us to follow selectively with a 30-fs resolution the evolution of the electron distribution without superimposing the hole distribution to the signal.

The very first instants of the electron relaxation were observed, during the injection, when the distribution is still completely out of equilibrium, until a thermalized distribution is reached (in less than 300 fs). The theoretical study shows the need of a non-markovian description of the processes. In order to take into account memory effects, quantum kinetics is used in the framework of the semiconductor Bloch equations. The Boltzmann equation and Fermi's golden rule are in fact not applicable in this case. The agreement between theory and experiment is all the more remarkable since no adjustable parameter was required.

The influence of several parameters was also studied : a high carrier density slows down the relaxation, while the initial presence of cold carriers dramatically accelerates it. The initial excess energy seems on the other hand to be of less importance. The method has been also adapted to the study of the relaxation in quantum wells and the first results are presented.

### **Key words:**

electron relaxation  
non-equilibrium carriers  
III-V semiconductors  
femtosecond lasers  
pump-probe experiments  
memory effects  
quantum kinetics  
semiconductor Bloch equations

## Résumé

Cette thèse porte sur la relaxation des électrons dans les semiconducteurs et plus particulièrement dans l'arséniure de gallium. Elle nous renseigne sur les processus fondamentaux, notamment les collisions, qui permettent aux électrons de changer d'énergie et déterminent la rapidité des dispositifs électroniques ou optoélectroniques.

L'étude repose sur l'utilisation de lasers à impulsions femtosecondes et sur une méthode pompe-sonde originale car non-dégénérée : l'impulsion pompe injecte des électrons et des trous en un temps très bref, tandis que l'impulsion sonde est accordée sur une autre transition utilisant une bande de valence plus profonde car découplée par l'interaction spin-orbite. Il est ainsi possible de suivre avec une résolution temporelle de 30 fs l'évolution de la distribution des électrons, et des électrons seulement, sans la superposer à celle des trous.

On observe pour la première fois les tout premiers instants de la relaxation des électrons pour lesquels la distribution est encore complètement hors d'équilibre, jusqu'à la thermalisation qui se fait très rapidement, en moins de 300 fs. En parallèle, l'étude théorique montre la nécessité d'une description non-markovienne des processus (c'est-à-dire tenant compte du passé des distributions) que l'on prend en compte avec la théorie de la cinétique quantique utilisée dans le cadre des équations de Bloch pour semiconducteurs. L'équation de Boltzmann et la règle d'or de Fermi ne sont en effet plus valables pour des échelles de temps aussi courtes. L'accord théorie-expérience est d'autant plus remarquable qu'aucun paramètre ajustable n'a été requis.

L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux a aussi été étudiée : une forte densité de porteurs injectés ralentit la relaxation, alors que la présence initiale de porteurs froids l'accélèrent fortement. L'excès d'énergie initial donné aux électrons est en revanche de peu d'influence. Nous avons aussi adapté notre méthode à l'étude de la relaxation dans les structures à puits quantiques et nous en présentons les premiers résultats.

### Mots clés :

relaxation d'électrons  
porteurs hors d'équilibre  
semiconducteurs III-V  
lasers femtosecondes  
expériences pompe-sonde  
effets de mémoire  
cinétique quantique  
équations de Bloch pour les semiconducteurs